



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年12月27日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-397237

[ST.10/C]:

[JP2000-397237]

出 願 人

Applicant(s):

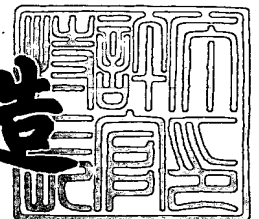
富士写真フイルム株式会社

RECEIVED
FEB 20 2002
TC 1700

2002年 1月11日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3113882

【書類名】 特許願

【整理番号】 A01547J

【提出日】 平成12年12月27日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G03C 1/047

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 柳 輝一

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 桜沢 守

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100095843

【弁理士】

【氏名又は名称】 釜田 淳爾

【連絡先】 0 3 - 3 2 7 1 - 1 3 3 1

【選任した代理人】

【識別番号】 100092635

【弁理士】

【氏名又は名称】 塩澤 寿夫

【選任した代理人】

【識別番号】 100096219

【弁理士】

【氏名又は名称】 今村 正純

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 048046

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800464

【プールの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 修飾ゼラチンおよびこれを用いたハロゲン化銀写真感光材料

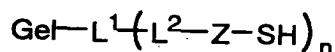
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (a) ゼラチンと、(b) メルカプト基を有する含窒素芳香族環を含み、ゼラチン中の反応性基と共有結合を形成しうる化合物、とを反応させて得られる修飾ゼラチンであって、ゼラチン中における上記化合物の導入量がゼラチン 100 g 当たり 1.0×10^{-6} モル以上 2.0×10^{-3} モル以下であることを特徴とする修飾ゼラチン。

【請求項 2】 下記一般式 (I) で表される修飾ゼラチン。

【化 1】

一般式 (I)

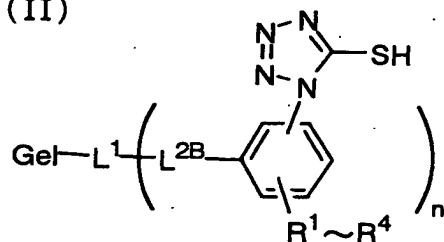


(式中、Gel はゼラチンを表す。L¹ はゼラチン中に存在する $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{N}=\text{}$ 、 $-\text{N}<$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NH}-\text{C}(=\text{NH}_2^+)\text{NH}-$ 又は $-\text{NH}-\text{C}(=\text{NH})\text{NH}-$ から選ばれる基である。L² は 2 価または 3 価の連結基を表す。Z は含窒素芳香族ヘテロ環基を表す。n は 1 または 2 である。ただし、 $-\text{L}^2-\text{Z}-\text{SH}$ で表される修飾基の導入量はゼラチン 100 g に対して 1.0×10^{-6} モル以上 2.0×10^{-3} モル以下である。)

【請求項 3】 下記一般式 (II) で表される請求項 2 に記載の修飾ゼラチン。

【化 2】

一般式 (II)



(式中、Gel はゼラチンを表す。L¹ はゼラチン中に存在する $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{N}=\text{}$ 、 $-\text{N}<$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NH}-\text{C}(=\text{NH}_2^+)\text{NH}-$ 又

は $-NH-C(=NH)NH-$ から選ばれる基である。L^{2B} は 2 価または 3 価の連結基を表す。R¹、R²、R³ および R⁴ はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表す。n は 1 または 2 である。括弧内に表される修飾基の導入量はゼラチン 100 g に対して 1.0×10^{-6} モル以上 2.0×10^{-3} モル以下である。)

【請求項 4】 請求項 1 から 3 のいずれかに記載の修飾ゼラチンを含むことを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、修飾ゼラチン、より具体的には含窒素芳香族環を含む化合物により修飾されたゼラチンに関する。本発明はさらに、上記修飾ゼラチンを含有する写真感光材料、特にハロゲン化銀写真感光材料中のハロゲン化銀の凝集安定性、保存安定性を改良したハロゲン化銀写真感光材料に関する。

【0002】

【従来の技術】

ゼラチンは写真化学工業において長い間利用されており、ゼラチンが写真システムにおいて果たしている役割は多岐にわたっている。ゼラチンの役割が多岐に渡る理由としては、ゼラチンが優れた保護コロイド性、ゾルーゲル変換性、イオン透過性、適度な吸湿、保水性などの優れた特性を有すると同時に化学反応サイトを有することにより、分子間架橋や写真有用基との結合能力を同時に備えているためであるが、更なる性能の向上が求められている。その方法として、一部を合成高分子で置換する方法とゼラチン自身に修飾（写真有用基の結合）を加える方法がある。ゼラチンの修飾については、ゼラチンの主ペプチド鎖のペンダントあるいはブランチのアミン部分あるいはカルボン酸部分を利用して修飾する方法が一般的であり、種々の方法が提案されている。例えば、我孫子義弘他編「にかわとゼラチン」丸善(1987)、米国特許第4,978,607号明細書、特開平6-73341号公報などには様々なゼラチン修飾法が提案されている。

【0003】

近年、ハロゲン化銀写真感光材料の高感度化が進み、より高感度でより平面性

の優れたハロゲン化銀乳剤の要求が高まっている。一方で高感度化に伴い写真感光材料としての経時性能劣化の防止、いわゆる保存性の改良やハロゲン化銀の平板化に伴う凝集に対する安定性を改良する技術の要求も高まってきた。

修飾ゼラチンを用いたハロゲン化銀粒子の凝集抑制としてはラテックスと共有結合したゼラチン（特開平7-152103）などが提案されているが、その効果はまだ十分なものとは言えなかった。

【0004】

一方、メルカプトアゾール基はハロゲン化銀へ強く吸着すると同時に保存性を改良することが知られており、例えばT. H. James「THE THEORY OF THE PHOTOGRAPHIC PROCESS 第4版」マクラミン出版、ニューヨーク、1章III節（1977年）などに記載されており、メルカプトアゾール基をゼラチンへ導入することによりハロゲン化銀写真感光材料の保存性を改良することが特開平3-37643号公報、同4-226449号公報などで提案されているが、メルカプトアゾール基の導入量が多すぎるために、感度が低下し、凝集を促進するといった弊害があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の第一の目的は、高感度で、平面性の優れたハロゲン化銀乳剤を調製するために必要な乳剤の凝集を抑制することができる修飾ゼラチンを提供することにある。本発明の第二の目的は、上記修飾基を導入したゼラチンをハロゲン化銀写真感光材料に用いることにより、高感度で平面性に優れ、かつ、保存安定性を改良したハロゲン化銀写真感光材料を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは上記課題を解決するために鋭意検討した結果、メルカプト基を有する含窒素芳香族環を含む修飾基をゼラチンに対して特定の割合で導入した修飾ゼラチンを用いることにより優れた写真感光材料を提供できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】

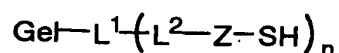
即ち、本発明によれば、(a)ゼラチンと、(b)メルカプト基を有する含窒素芳香族環を含み、ゼラチン中の反応性基と共有結合を形成しうる化合物、とを反応させて得られる修飾ゼラチンであって、ゼラチン中における上記化合物の導入量がゼラチン100g当たり 1.0×10^{-6} モル以上 2.0×10^{-3} モル以下であることを特徴とする修飾ゼラチンが提供される。

【0008】

本発明の好ましい態様によれば、下記一般式(I)で表される修飾ゼラチンが提供される。

【化3】

一般式(I)



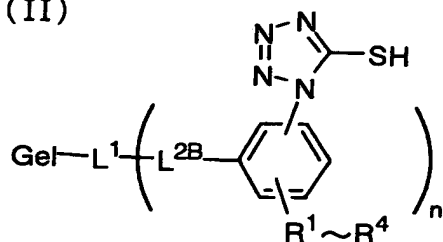
(式中、Gelはゼラチンを表す。 L^1 はゼラチン中に存在する $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{N}=\text{}$ 、 $-\text{N}<$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NH}-\text{C}(=\text{NH}_2^+)\text{NH}-$ 又は $-\text{NH}-\text{C}(=\text{NH})\text{NH}-$ から選ばれる基である。 L^2 は2価または3価の連結基を表す。Zは含窒素芳香族ヘテロ環基を表す。nは1または2である。ただし、 $-\text{L}^2-\text{Z}-\text{SH}$ で表される修飾基の導入量はゼラチン100gに対して 1.0×10^{-6} モル以上 2.0×10^{-3} モル以下である。)

【0009】

本発明のさらに好ましい態様によれば、下記一般式(II)で表される修飾ゼラチンが提供される。

【化4】

一般式(II)



(式中、Gelはゼラチンを表す。 L^1 はゼラチン中に存在する $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{N}=\text{}$ 、 $-\text{N}<$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NH}-\text{C}(=\text{NH}_2^+)\text{NH}-$ 又

は $-NH-C(=NH)NH-$ から選ばれる基である。 L^{2B} は 2 価または 3 価の連結基を表す。 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表す。 n は 1 または 2 である。括弧内に表される修飾基の導入量はゼラチン 100 g に対して 1.0×10^{-6} モル以上 2.0×10^{-3} モル以下である。)

本発明の別の側面によれば、上記した本発明の修飾ゼラチンを含むことを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料が提供される。

【0010】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施方法および実施態様について詳細に説明する。本明細書において「～」はその前後に記載される数値を下限值及び上限値として含む意味で使用される。

本発明は、メルカプト基を有する含窒素芳香族環を含む修飾基を、ゼラチンに対して特定の割合で導入することにより、優れた写真感光材料を作製するのに有効なゼラチンを得ることできるという知見に基づくものである。

【0011】

本発明で用いる (a) ゼラチンの種類は特に限定されない。ゼラチンの主要な供給源としては、豚、牛類の皮と骨等が挙げられるが、好ましくは、牛骨から生産されるゼラチンである。その処理方法としては酸処理、アルカリ（石灰）処理、などが挙げられ、これらのいずれも用いることができるが、より好ましくはアルカリ（石灰）処理ゼラチンである。ゼラチンは、ゼラチン中の化学反応性基が残存していれば、他の官能基で修飾されていても良い。例えばビスー（ビニルスルホニル）化合物またはカルボキシル基を活性化し、ゼラチンを架橋し得る化合物を用いて製造された水可溶性鎖延長ゼラチン、フタル化ゼラチン、コハク化ゼラチン、トリメリット化ゼラチン、ピロメリット化ゼラチン、酵素処理低分子量ゼラチン（分子量2000～10万）等が挙げられ、これらを2種類以上混合してもよい。

【0012】

本発明では (b) メルカプト基を有する含窒素芳香族環を含み、ゼラチン中の反応性基と共有結合を形成しうる化合物を用いてゼラチンを修飾する。含窒素芳

香族環とは、具体的には単環または縮環の含窒素芳香族ヘテロ環であり、好ましくは5ないし7員の含窒素芳香族ヘテロ環であり、より好ましくは5ないし6員の含窒素芳香族ヘテロ環であり、例えば、イミダゾール、ピラゾール、トリアゾール、テトラゾール、チアゾール、オキサゾール、セレナゾール、ベンズトリアゾール、ベンズチアゾール、ベンズオキサゾール、ベンズセレナゾール、チアジアゾール、オキサジアゾール、ナフトチアゾール、ナフトオキサゾール、アザベンズイミダゾール、プリン、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、トリアザインデン、テトラザインデン等があげられ、更に好ましくは、5員の含窒素芳香族ヘテロ環であり、具体的にはイミダゾール、ピラゾール、トリアゾール、テトラゾール、チアゾール、オキサゾール、ベンズトリアゾール、ベンズチアゾール、ベンズオキサゾール、チアジアゾール、オキサジアゾールが好ましく、特に好ましくは、トリアゾール、テトラゾールであり、最も好ましくはテトラゾールである。ゼラチン中の反応性基と共有結合を形成しうる化合物とは具体的には、ゼラチン又はゼラチン誘導体中に含まれる反応性基（例えば、アミノ基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、メルカプト基などが挙げられる）と共有結合を形成する基を有する化合物である。このような共有結合を形成する基の具体例については後述する。

【0013】

本発明の修飾ゼラチンでは、ゼラチン中における、ゼラチン中の反応性基と共有結合を形成しうる化合物の導入量がゼラチン100g当たり 1.0×10^{-6} モル以上 2.0×10^{-3} モル以下であり、好ましくは 1.0×10^{-6} モル以上 1.5×10^{-3} モル以下であり、より好ましくは 1.0×10^{-6} モル以上 1.0×10^{-3} モル以下である。上記化合物の導入量を上記範囲に限定することにより、ハロゲン化銀写真刊行材料の感度を低下せずに、かぶり濃度の上昇を抑制することができ、さらに乳剤の溶解経時後のハロゲン化銀粒子の凝集抑制効果を発揮することにより、塗設における写真性能の悪化が改良され、製造適性に優れたハロゲン化銀乳剤を調製することが可能になる。

【0014】

本発明の修飾ゼラチンは好ましくは、上記した一般式（I）で表される。以下

、一般式 (I) について詳しく説明する。

一般式 (I) において、Gel はゼラチンを表す。ゼラチンの種類は本明細書中上記した通りである。ゼラチンは、ゼラチン中の化学反応性基が残存していれば、ゼラチンが一般式 (I) の修飾基以外の他の官能基で修飾されていてもよい。例えばビスー (ビニルスルホニル) 化合物またはカルボキシル基を活性化し、ゼラチンを架橋し得る化合物を用いて製造された水可溶性鎖延長ゼラチン、フタル化ゼラチン、コハク化ゼラチン、トリメリット化ゼラチン、ピロメリット化ゼラチン、酵素処理低分子量ゼラチン (分子量 2000~10 万) 等が挙げられ、これらを 2 種類以上混合してもよい。

【0015】

L^1 はゼラチン中に存在する反応性基のうち、 $-C(=O)O-$ 、 $-NH-$ 、 $-N=$ 、 $-N<$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-C(=NH_2^+)NH-$ 又は $-NH-C(=NH)NH-$ から選ばれる基を表し、具体的にはゼラチン分子中に含まれる化学反応性基として、リジン、ヒドロキシリジンまたはオルニチン残基の側鎖のアミノ基、グルタミン酸やアスパラギン酸残基の側鎖のカルボキシル基、セリン、スレオニン、ヒドロキシリジンまたはヒドロキシプロリン残基側鎖のヒドロキシル基、システイン残基側鎖のメルカプト基、チロシン残基側鎖のフェノール性水酸基、ヒスチジン残基側鎖のイミダゾール基、アルギニン残基側鎖のグアニジル基、ポリペプチドの末端にあるアミノ酸のアミノ基、カルボキシル基等に由来するものが挙げられる。 L^1 として好ましくは $-NH-$ 、 $-N=$ 、 $-O-$ であり、より好ましくは $-NH-$ 、 $-N=$ であり、最も好ましくは $-NH-$ である。

【0016】

L^2 は 2 価または 3 価の連結基を表し、好ましくは炭素数 1~20 の 2 価の連結基を表す。 L^1 が $-N=$ である場合、 L^2 は 3 価の連結基であり、 L^1 との連結部分が例えば $=CH-$ となる。

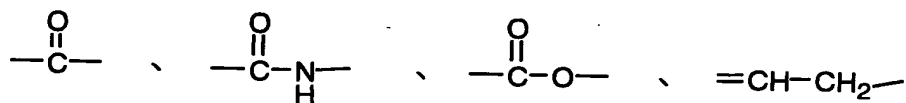
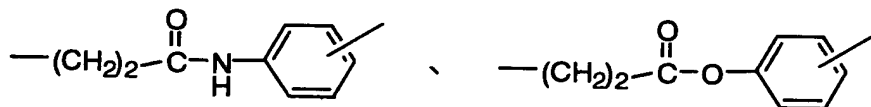
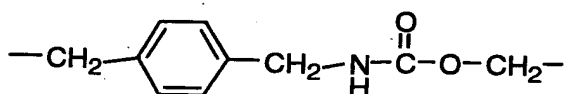
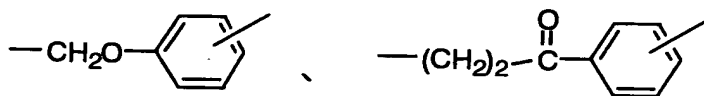
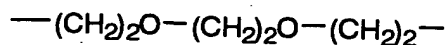
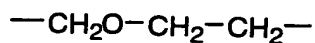
L^2 が表す 2 価の連結基の具体例としては、炭素数 1~20 のアルキレン基 (例えばメチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、キシリレンなど)、炭素数 6~20 のアリーレン基 (例えばフェニレン、ナフチレンなど)、カルボニル基、スルホン基、スルホキシド基、エーテル基、エステル基、またはアミド基を単

独あるいは2つ以上を組み合わせて得られる基が挙げられる。

L^2 として好ましくは炭素数1～12のアルキレン基、炭素数6～12のアリーレン基、カルボニル基、スルホン基、スルホキシド基、エーテル基、エステル基、またはアミド基を単独あるいは2つ以上を組み合わせて得られる基であり、具体例を以下に示す。

【0017】

【化 5】



【0 0 1 8】

これらは、 L^1 に対して左右いずれの向きで結合してもよいが、左側が L_1 と結合するのが好ましい。

L^2 は可能な場合には更に置換基を有していてもよく、置換基としては例えばアルキル基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～12、特に

好ましくは炭素数 1～8 であり、例えばメチル、エチル、i s o - プロピル、t e r t - ブチル、n - オクチル、n - デシル、n - ヘキサデシル、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシルなどが挙げられる。)、アルケニル基 (好ましくは炭素数 2～20、より好ましくは炭素数 2～12、特に好ましくは炭素数 2～8 であり、例えばビニル、アリル、2 - ブテニル、3 - ペンテニルなどが挙げられる。)、アルキニル基 (好ましくは炭素数 2～20、より好ましくは炭素数 2～12、特に好ましくは炭素数 2～8 であり、例えばプロパルギル、3 - ペンチニルなどが挙げられる。)、アリール基 (好ましくは炭素数 6～30、より好ましくは炭素数 6～20、特に好ましくは炭素数 6～12 であり、例えばフェニル、p - メチルフェニル、ナフチルなどが挙げられる。)、置換又は未置換のアミノ基 (好ましくは炭素数 0～20、より好ましくは炭素数 0～10、特に好ましくは炭素数 0～6 であり、例えばアミノ、メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジベンジルアミノなどが挙げられる。)、アルコキシ基 (好ましくは炭素数 1～20、より好ましくは炭素数 1～12、特に好ましくは炭素数 1～8 であり、例えばメトキシ、エトキシ、ブトキシなどが挙げられる。)、アリールオキシ基 (好ましくは炭素数 6～20、より好ましくは炭素数 6～16、特に好ましくは炭素数 6～12 であり、例えばフェニルオキシ、2 - ナフチルオキシなどが挙げられる。)、アシル基 (好ましくは炭素数 1～20、より好ましくは炭素数 1～16、特に好ましくは炭素数 1～12 であり、例えばアセチル、ベンゾイル、ホルミル、ピバロイルなどが挙げられる。)、アルコキシカルボニル基 (好ましくは炭素数 2～20、より好ましくは炭素数 2～16、特に好ましくは炭素数 2～12 であり、例えばメトキシカルボニル、エトキシカルボニルなどが挙げられる。)、アリールオキシカルボニル基 (好ましくは炭素数 7～20、より好ましくは炭素数 7～16、特に好ましくは炭素数 7～10 であり、例えばフェニルオキシカルボニルなどが挙げられる。)、アシルオキシ基 (好ましくは炭素数 2～20、より好ましくは炭素数 2～16、特に好ましくは炭素数 2～10 であり、例えばアセトキシ、ベンゾイルオキシなどが挙げられる。)、アシルアミノ基 (好ましくは炭素数 2～20、より好ましくは炭素数 2～16、特に好ましくは炭素数 2～10 であり、例えばアセチルアミノ、ベンゾイルアミノ

などが挙げられる。)、アルコキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~16、特に好ましくは炭素数2~12であり、例えばメトキシカルボニルアミノなどが挙げられる。)、アリーロキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数7~20、より好ましくは炭素数7~16、特に好ましくは炭素数7~12であり、例えばフェニロキシカルボニルアミノなどが挙げられる。)、スルホニルアミノ基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばメタンスルホニルアミノ、ベンゼンスルホニルアミノなどが挙げられる。)、スルファモイル基(好ましくは炭素数0~20、より好ましくは炭素数0~16、特に好ましくは炭素数0~12であり、例えばスルファモイル、メチルスルファモイル、ジメチルスルファモイル、フェニルスルファモイルなどが挙げられる。)、カルバモイル基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばカルバモイル、メチルカルバモイル、ジエチルカルバモイル、フェニルカルバモイルなどが挙げられる。)、アルキルチオ基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばメチルチオ、エチルチオなどが挙げられる。)、アリールチオ基(好ましくは炭素数6~20、より好ましくは炭素数6~16、特に好ましくは炭素数6~12であり、例えばフェニルチオなどが挙げられる。)、スルホニル基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばメシル、トシルなどが挙げられる。)、スルフィニル基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばメタンスルフィニル、ベンゼンスルフィニルなどが挙げられる。)、ウレイド基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばウレイド、メチルウレイド、フェニルウレイドなどが挙げられる。)、リン酸アミド基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばジエチルリン酸アミド、フェニルリン酸アミドなどが挙げられる。)、ヒドロキシ基、メルカプト基、ハロゲン原子(例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、シアノ基、

スルホ基、カルボキシル基、ニトロ基、ヒドロキサム酸基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、イミノ基、ヘテロ環基（好ましくは炭素数 1～30、より好ましくは 1～12 であり、ヘテロ原子としては、例えば窒素原子、酸素原子、硫黄原子、具体的には例えばイミダゾリル、ピリジル、キノリル、フリル、ピペリジル、モルホリノ、ベンゾオキサゾリル、ベンズイミダゾリル、ベンズチアゾリルなどが挙げられる。）、シリル基（好ましくは、炭素数 3～40、より好ましくは炭素数 3～30、特に好ましくは、炭素数 3～24 であり、例えば、トリメチルシリル、トリフェニルシリルなどが挙げられる）などが挙げられる。これらの置換基は更に置換されてもよい。また、置換基が二つ以上ある場合は、同じでも異なってもよい。また、可能な場合には互いに連結して環を形成してもよい。

【0019】

n は 1 あるいは 2 の整数を表し、好ましくは 1 である。

Z は、含窒素芳香族ヘテロ環基を表し、具体的には単環または縮環の含窒素芳香族ヘテロ環を表し、好ましくは 5 ないし 7 員の含窒素芳香族ヘテロ環であり、より好ましくは 5 ないし 6 員の含窒素芳香族ヘテロ環であり、例えば、イミダゾール、ピラゾール、トリアゾール、テトラゾール、チアゾール、オキサゾール、セレナゾール、ベンズトリアゾール、ベンズチアゾール、ベンズオキサゾール、ベンズセレナゾール、チアジアゾール、オキサジアゾール、ナフトチアゾール、ナフトオキサゾール、アザベンズイミダゾール、プリン、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、トリアザインデン、テトラザインデン等があげられ、更に好ましくは、5 員の含窒素芳香族ヘテロ環であり、具体的にはイミダゾール、ピラゾール、トリアゾール、テトラゾール、チアゾール、オキサゾール、ベンズトリアゾール、ベンズチアゾール、ベンズオキサゾール、チアジアゾール、オキサジアゾールが好ましく、特に好ましくは、トリアゾール、テトラゾールであり、最も好ましくはテトラゾールである。

Z で表される含窒素芳香族ヘテロ環は可能な場合には更に置換基を有してもよく、置換基としては一般式 (I) の L^2 の置換基として挙げたものが適用できる。

【0020】

一般式 (I) 中における、 $-L^2-Z-SH$ で表される修飾基の導入量は乾燥したゼラチン 100 g に対して 1.0×10^{-6} モル以上 2.0×10^{-3} モル以下であり、好ましくは 1.0×10^{-6} モル以上 1.5×10^{-3} モル以下であり、より好ましくは 1.0×10^{-6} モル以上 1.0×10^{-3} モル以下である。この範囲とすることにより、ハロゲン化銀写真刊行材料の感度を低下せずに、かぶり濃度の上昇を抑制することができ、さらに乳剤の溶解経時後のハロゲン化銀粒子の凝集抑制効果を発揮することにより、塗設における写真性能の悪化が改良され、製造適性に優れたハロゲン化銀乳剤を調製することが可能になる。

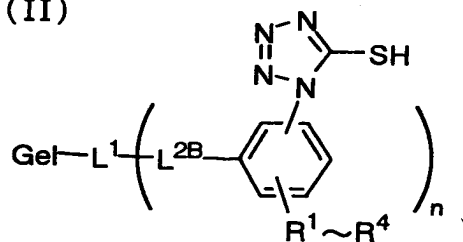
【0021】

一般式 (I) で表される修飾ゼラチンの中でも、下記の一般式 (II) で表される修飾ゼラチンはより好ましい。

【0022】

【化6】

一般式 (II)



【0023】

一般式 (II) において、Gel、 L^1 および n はそれぞれ一般式 (I) におけるそれらと同義であり、また、好ましい範囲も同様である。

一般式 (II) において、 L^{2B} は 2 価または 3 価の連結基を表し、好ましくは炭素数 1 ~ 14 の 2 価の連結基を表す。具体的には炭素数 1 ~ 14 のアルキレン基 (例えばメチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、キシリレンなど)、炭素数 6 ~ 14 のアリーレン基 (例えばフェニレン、ナフチレンなど)、カルボニル基、スルホン基、スルホキシド基、エーテル基、エステル基、またはアミド基を単独あるいは 2 つ以上を組み合わせ得られる基である。 L^{2B} として好ましくは炭素数 1 ~ 12 のアルキレン基、炭素数 6 ~ 12 のアリーレン基、カルボニル基、スルホン基、スルホキシド基、エーテル基、エステル基、またはアミド基を

単独あるいは2つ以上を組み合わせ得られる基である。具体的には、先の L^2 で例示した基が挙げられる。

【0024】

R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 はそれぞれ独立に水素原子あるいは置換基を表し、置換基としては一般式(I)における L^2 の置換基として挙げたものが適用できる。

R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 として好ましくはアルキル基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、ヒドロキシ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、シアノ基、カルボキシル基、ニトロ基、水素原子であり、より好ましくはアルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、水素原子であり、更に好ましくは水素原子である。

【0025】

一般式(II)において、括弧内に表される修飾基の導入量は乾燥ゼラチン100gに対して 1.0×10^{-6} モル以上 2.0×10^{-3} モル以下であり、好ましくは 1.0×10^{-6} モル以上 1.5×10^{-3} モル以下であり、より好ましくは 1.0×10^{-6} 以上 1.0×10^{-3} モル以下である。この範囲とすることにより、ハロゲン化銀写真刊行材料の感度を低下せず、かぶり濃度の上昇を抑制することができ、さらに乳剤の溶解経時後のハロゲン化銀粒子の凝集抑制効果を発揮することにより、塗設における写真性能の悪化が改良され、製造適性に優れたハロゲン化銀乳剤を調製することが可能になる。

【0026】

次に、本発明で用いる修飾ゼラチン（好ましくは、一般式(I)又は(II)で表される修飾ゼラチン）の一般的合成法の一例を示すが、これらに限定されるものではない。

＜本発明で用いる修飾ゼラチンの一般的合成法＞

本発明で用いる修飾ゼラチンは、ゼラチンあるいはゼラチン誘導体中に含まれる反応性基（例えば、アミノ基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、メルカプト基などが挙げられる。）と、それらと共有結合を形成する基を有する化合物を水、あるいは水を含む有機溶媒中で反応させることによって合成することができる。

【 0 0 2 7 】

反応温度としては、30～80℃が好ましく、より好ましくは30～70℃であり、更に好ましくは40～70℃であり、特に好ましくは45～65℃である。

反応pH値としては5.0～11.0が好ましく、より好ましくは5.0～10.0であり、更に好ましくは6.0～9.0であり、特に好ましくは、6.5～8.5である。

反応溶媒としては、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、アセトニトリル、アセトンなどに水を混合したもの、または水が好ましい。

反応溶媒中のゼラチン固形分濃度としては、0.1～40質量%が好ましく、より好ましくは0.5～30質量%であり、更に好ましくは3～30質量%であり、特に好ましくは、5～30質量%である。

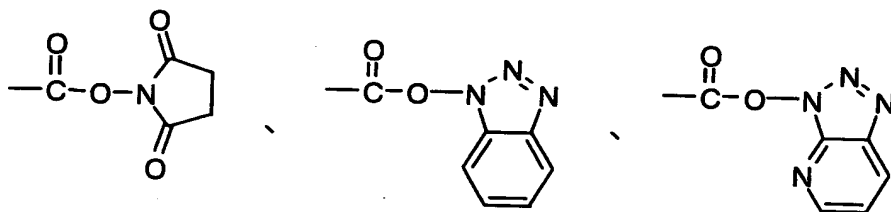
【 0 0 2 8 】

ゼラチン中に含まれる反応性基と共有結合を形成することができる基としては、特開昭51-117619、T. H. James「THE THEORY OF THE PHOTOGRAPHIC PROCESS 第4版」マクラミン出版、ニューヨーク、2章III節（1977年）、A. G. Ward、A. Courts、「The Science and Technology of Gelatin」第7章Academic Press（1977年）の記載を参考にすることができる。

ゼラチン中に含まれる反応性基と共有結合を形成することができる基として、具体的にはアルデヒド基、アセタール基、エポキシ基、イソシアネート基、活性ハロゲン基（例えばハロゲノメチレンカルボニル基、ハロゲノメチレンカルボニルオキシ基、ハロゲノメチレンカルボンアミド基、ハロゲノメチレンスルホニル基、ハロゲノメチレンスルホンアミド基、ジハロゲノ-S-トリアジン基などがある。）、活性エステル（例えば下記）、

【 0 0 2 9 】

【化7】



【0030】

エチレンイミノ基、活性オレフィン基（例えばビニルスルホニル基、ビニルスルホンアミド基、ビニルカルボニル基、ビニルカルボンアミド基、ビニルカルボニルオキシ基などがある。）、酸ハライド（例えばカルボン酸クロリド、スルホン酸クロリドなどがある。）、スルホン酸エステル、酸無水物（例えば、コハク酸無水物、フタル酸無水物などがある。）、イソチオシアネート基、カルボン酸を縮合剤で活性化したもの、スルホン酸を縮合剤で活性化したもの、リン酸を縮合剤で活性化したもの等が挙げられる。

【0031】

カルボン酸、スルホン酸およびリン酸等を活性化する縮合剤としては、カルボジイミド（例えばN, N'-ジシクロヘキシルカルボジイミド（DCC）、N, N'-ジイソプロピルカルボジイミド、1-エチル-3-（3-ジメチルアミノプロピル）カルボジイミド（EDC）、N-シクロヘキシル-N'-[2-（N-メチル-ピペリジニオエチル）カルボジイミド・メソ-p-トルエンスルホン酸]などがある。）、カルボニルジイミダゾール、スルホニルクロライド（例えばトリイソプロピルベンゼンスルホニルクロライドなどがある。）、蟻酸クロライド（例えば、クロロ蟻酸イソブチル、クロロ蟻酸エチルなどがある。）、ホスホニルクロライド（例えばベンゾトリアゾリル-1-イルオキシトリス（ジメチルアミノ）ホスホニウムヘキサフルオロホスフェート（BOP試薬）などがある。）、ウロニウム塩（0-ベンゾトリアゾール-1-イル-N, N, N', N'-テトラメチルウロニウムヘキサフルオロホスフェートなどがある。）、カルバモイルアンモニウム塩（例えば4-（2-スルホナトエチル）-1-モルホニルカルボニルピリジニウムなどがある。）、カルベニウムクロライド塩（例えばクロロビス（モルホリノ）カルベニウムクロライドヘキサフルオロホスフェートなどがある。）などが挙げら

れるが、カルボン酸、スルホン酸およびリン酸等の酸とアミノ基あるいはヒドロキシル基を結合させ酸アミド結合あるいはエステル結合を形成させる縮合剤であれば何でもよい。また、これらの縮合剤を用いて他の活性エステルへ変換してもよい。

縮合剤として好ましくはカルボジイミドであり、より好ましくは水溶性のカルボジイミドであり、更に好ましくはEDCである。

【 0 0 3 2 】

ゼラチン中に含まれる反応性基と共有結合を形成することができる基として好ましいのは、エポキシ基、活性オレフィン基、活性エステル基、カルボン酸を縮合剤で活性化したものであり、より好ましくはエポキシ基、ビニルスルホン基、ビニルカルボニル基、ビニルカルボンアミド基、ビニルカルボニルオキシ基、カルボン酸をカルボジイミドを用いて活性化したものであり、更に好ましくはカルボン酸をカルボジイミドを用いて活性化したものである。

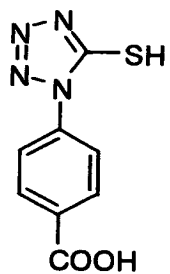
【 0 0 3 3 】

以下にゼラチン中に含まれる反応性基と直接反応し、一般式 (I) 又は (II) で表される修飾ゼラチンを形成する化合物、またはゼラチン中に含まれる反応性基と、縮合剤を用いて活性化した後に反応し、一般式 (I) 又は (II) で表される修飾ゼラチンを形成する化合物の具体例を示すが、本発明で用いる化合物はこれに限定されるものではない。

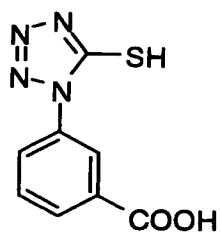
【 0 0 3 4 】

【化 8】

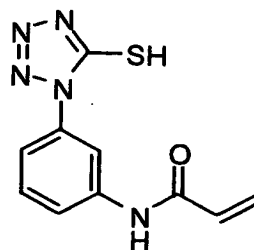
1



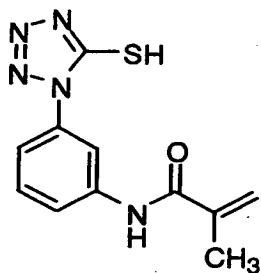
2



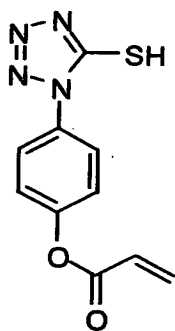
3



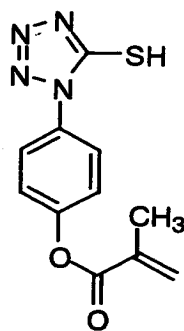
4



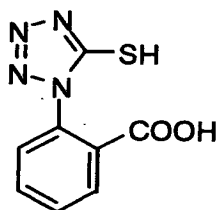
5



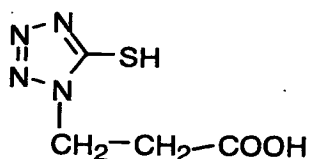
6



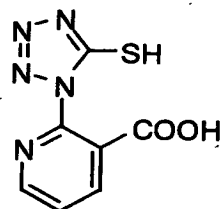
7



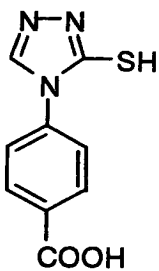
8



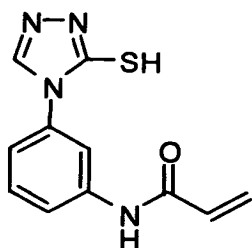
9



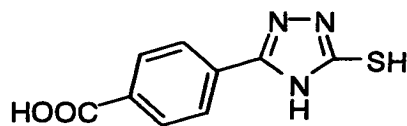
10



11

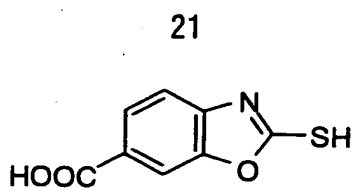
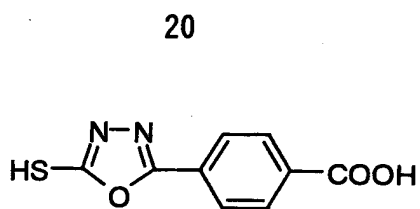
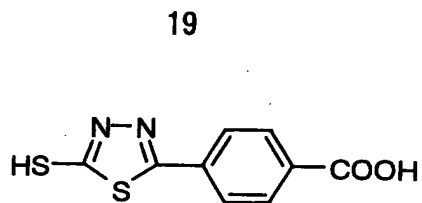
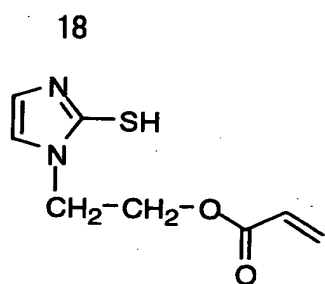
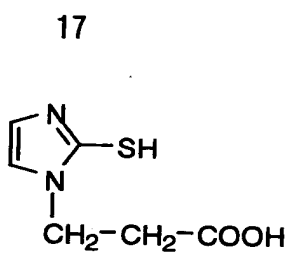
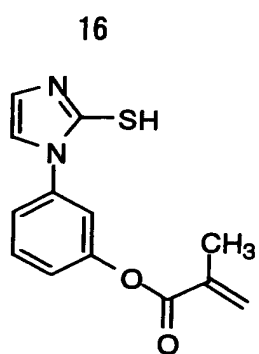
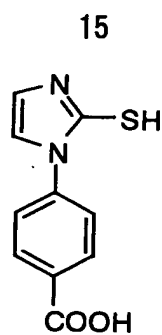
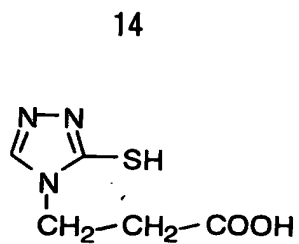
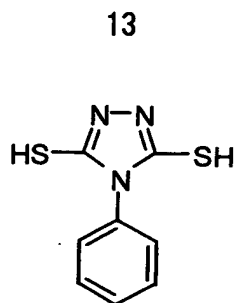


12



【0035】

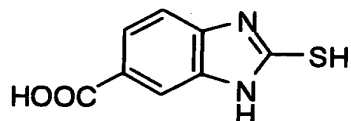
【化 9】



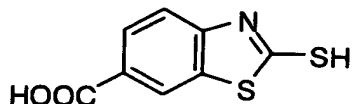
【 0 0 3 6】

【化 1 0】

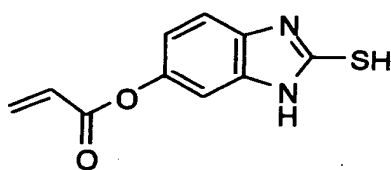
22



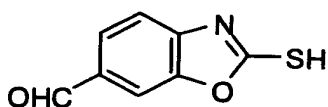
23



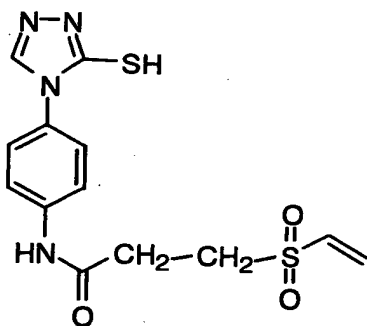
24



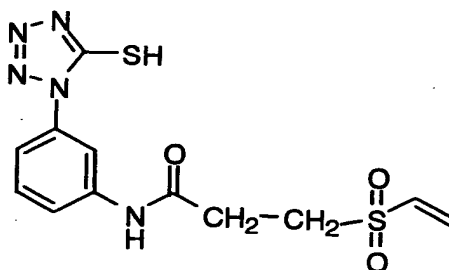
25



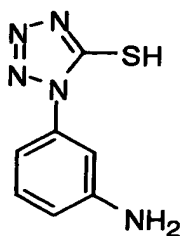
26



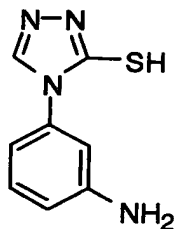
27



28



29



【0 0 3 7】

本発明の修飾ゼラチンは、保存性能の向上、ハロゲン化銀平板粒子の凝集抑制を目的として使用することができ、ハロゲン化銀写真感光材料の親水性コロイド層（例えばハロゲン化銀乳剤層および非感光性親水性コロイド層）の少なくとも1層に含有して使用することができる。本発明の修飾ゼラチンを含有する層は好

ましくは、ハロゲン化銀乳剤層およびその隣接親水性コロイド層の少なくとも1層であり、特に好ましい層はハロゲン化銀乳剤層である。本発明の修飾ゼラチンは水または親水性有機溶媒（例えばメタノール、N，N-ジメチルホルムアミド）に溶解して所望の構成層に添加される。また、本発明の修飾ゼラチンの添加時期はハロゲン化銀乳剤の場合、化学熟成中、化学熟成終了後のどちらであってもよい。

【0038】

本発明の修飾ゼラチンを用いるハロゲン化銀写真感光材料は適切には、光、レーザーまたはX線照射に感光性のある材料であり、白黒リバーサルフィルム、白黒ネガフィルム、カラーネガフィルム、カラーリバーサルフィルム、感光性写真成分がデジタルスキャンされたフィルム、白黒反転紙、白黒紙、カラー紙、反転カラー紙、感光性写真成分がデジタルデータベースからのレーザー照射により感光された紙から選択される。ハロゲン化銀写真感光材料としてはカラーネガフィルムが好ましく、その実施態様としては例えば特開平11-305396号などを挙げることができる。

【0039】

本発明で用いるハロゲン化銀粒子乳剤の形状は、立方体、八面体、十四面体のような規則的な結晶を有しているもの、球状、板状のような変則的な結晶を有するもの、双晶面などの結晶欠陥を有するもの、あるいはそれらの複合形である。特に平板状粒子であることがより好ましい。

平板粒子乳剤は全投影面積の50%以上がアスペクト比3以上の粒子で占められることが好ましい。ここで平板粒子の投影面積ならびにアスペクト比は参照用のラテックス球とともにシャドーをかけたカーボンレプリカ法による電子顕微鏡写真から測定することができる。平板粒子は主平面に対して垂直方向から見た時に、通常六角形、三角形もしくは円形状の形態をしているが、該投影面積と等しい面積の円に相当する直径（円相当直径）を厚みで割った値がアスペクト比である。平板粒子の形状は六角形の比率が高い程好ましく、また、六角形の各隣接する辺の長さの比は1:2以下であることが好ましい。

【0040】

本発明の効果はアスペクト比が高い程、好ましい写真性能が得られるので、平板粒子乳剤は全投影面積の 50% 以上がアスペクト比 8 以上の粒子で占められることが好ましい。さらに好ましくはアスペクト比 12 以上である。アスペクト比があまり大きくなりすぎると、前述した粒子サイズ分布の変動係数が大きくなる方向になるために、通常アスペクト比は 50 以下が好ましい。

【0041】

本発明で用いるハロゲン化銀粒子の平均粒子直径は、平均円相当直径としては 0.2 ~ 10.0 μm であることが好ましく、0.5 ~ 5.0 μm であることがさらに好ましい。円相当直径とは粒子の平行な主平面の投影面積と等しい面積をもつ円の直径である。粒子の投影面積は電子顕微鏡写真上での面積を測定し、撮影倍率を補正することにより得られる。また、平均球相当直径では 0.1 ~ 5.0 μm であることが好ましく、0.6 ~ 2.0 μm であることがさらに好ましい。これらの範囲が写真乳剤にとって最も感度／粒状比の関係が優れている。平板粒子の場合、平均厚みとしては 0.05 ~ 1.0 μm であることが好ましい。ここで平均円相当直径とは、均一な乳剤から任意に採取した 1000 個以上の粒子の円相当直径の平均値をいう。平均厚みについても同様である。

本発明で用いるハロゲン化銀粒子は単分散であっても多分散であってもよい。

【0042】

平板粒子乳剤は対向する (111) 主平面と該主平面を連結する側面からなることが好ましい。該主平面の間には少なくとも 1 枚の双晶面が入っていることが好ましい。本発明において用いる平板粒子乳剤には通常 2 枚の双晶面が観察されることが好ましい。この 2 枚の双晶面の間隔は米国特許第 5,219,720 号明細書に記載のように 0.012 μm 未満にすることが可能である。さらには特開平 5-249585 号公報に記載のように (111) 主平面間の距離を該双晶面間隔で割った値が 1.5 以上にすることも可能である。

【0043】

本発明において平板粒子乳剤の対向する (111) 主平面を連結する側面は全側面の 75% 以下が (111) 面から構成されていることが好ましい。ここで全側面の 75% 以下が (111) 面から構成されるとは、全側面の 25% よりも高

い比率で(1 1 1)面以外の結晶学的な面が存在するということである。通常その面は(1 0 0)面であるとして理解し得るが、それ以外の面、すなわち(1 1 0)面や、より高指数の面である場合も含み得る。本発明においては全側面の70%以下が(1 1 1)面から構成されていると効果が顕著である。

【0 0 4 4】

本発明で用いることができるハロゲン化銀溶剤としては、米国特許第3, 271, 157号明細書、同第3, 531, 289号明細書、同3, 574, 628号明細書、特開昭54-1019号公報、同54-158917号公報等に記載された(a)有機チオエーテル類、特開昭53-82408号公報、同55-77737号公報、同55-2982号公報等に記載された(b)チオ尿素誘導体、特開昭53-144319号公報に記載された(c)酸素または硫黄原子と窒素原子とにはさまれたチオカルボニル基を有するハロゲン化銀溶剤、特開昭54-100717号公報に記載された(d)イミダゾール類、(e)アンモニア、(f)チオシアネート等があげられる。

特に好ましい溶剤としては、チオシアネート、アンモニアおよびテトラメチルチオ尿素がある。また用いられる溶剤の量は種類によっても異なるが、例えばチオシアネートの場合、好ましい量はハロゲン化銀1モル当り 1×10^{-4} モル以上 1×10^{-2} モル以下である。

【0 0 4 5】

平板粒子乳剤の側面の面指数を変化させる方法として欧州特許第515894A1号公報等を参考にすることができる。また米国特許第5, 252, 453号明細書等に記載のポリアルキレンオキサイド化合物を用いることもできる。有効な方法として米国特許第4, 680, 254号明細書、同4, 680, 255号明細書、同4, 680, 256号明細書ならびに同4, 684, 607号明細書等に記載の面指数改質剤を用いることができる。通常の写真用分光増感色素も上記と同様な面指数の改質剤として用いることができる。

【0 0 4 6】

本発明においては上述した要件を満足する限りにおいて種々の方法によって調製することが可能である。平板粒子乳剤の調製は通常、核形成、熟成ならびに成

長の基本的に3工程よりなる。核形成の工程においては米国特許第4, 713, 320号明細書及び同4, 942, 120号明細書に記載のメチオニン含量の少ないゼラチンを用いること、同4, 914, 014号明細書に記載の高pBrで核形成を行うこと、特開平2-222940号公報に記載の短時間で核形成を行うことは本発明において用いる平板粒子乳剤の核形成工程において極めて有効である。熟成工程においては米国特許第5, 254, 453号明細書に記載の低濃度のベースの存在下でおこなうこと、同5, 013, 641号明細書に記載の高いpHでおこなうことは、本発明において用いる平板粒子乳剤の熟成工程において有効である場合がある。成長工程においては米国特許第45248587号記載の低温で成長を行うこと、同4, 672, 027号明細書、および同4, 693, 964号明細書に記載の沃化銀微粒子を用いることは本発明において用いる平板粒子乳剤の成長工程において特に有効である。さらには、臭化銀、沃臭化銀、塩沃臭化銀微粒子乳剤を添加して熟成することにより成長させることも好ましく用いられる。特開平10-43570号公報に記載の攪拌装置を用いて、上記微粒子乳剤を供給することも可能である。

【0047】

本発明で用いる乳剤は沃臭化銀、沃塩化銀、臭塩化銀または沃塩臭化銀であることが好ましい。さらに沃臭化銀もしくは沃塩臭化銀より成ることがより好ましい。沃塩臭化銀の場合塩化銀を含んでもよいが、好ましくは塩化銀含率は8モル%以下、より好ましくは3モル%以下もしくは0モル%である。沃化銀含有率については、粒子サイズの分布の変動係数が25%以下であることが好ましいので、沃化銀含有率は20モル%以下が好ましい。沃化銀含有率を低下させることにより平板粒子乳剤の粒子サイズの分布の変動係数は小さくすることが容易になる。特に平板粒子乳剤の粒子サイズの分布の変動係数は20%以下が好ましく、沃化銀含有率は10モル%以下が好ましい。沃化銀含有率に拘わらず、粒子間の沃化銀含量の分布の変動係数は20%以下が好ましく、特に10%以下が好ましい。

【0048】

本発明で用いる乳剤は沃化銀分布について粒子内で構造を有していることが好

ましい。この場合、沃化銀分布の構造は2重構造、3重構造、4重構造さらにはそれ以上の構造があり得る。

本発明で用いる乳剤の構造は例えば臭化銀／沃臭化銀／臭化銀からなる3重構造粒子ならびにそれ以上の高次構造も好ましい。構造間の沃化銀含有率の境界は明確なものであっても、連続的になだらかに変化しているものであっても、いずれでも良い。通常、粉末X線回折法を用いた沃化銀含有量の測定では沃化銀含有量の異なる明確な2山を示すようなことはなく、高沃化銀含有率の方向にすそをひいたようなX線回折プロフィールを示す。

本発明においては表面よりも内側の相の沃化銀含有率が表面の沃化銀含有率よりも高いことが好ましく、表面よりも内側の相の沃化銀含有率は好ましくは5モル%以上、より好ましくは7モル%以上である。

【0049】

本発明で用いる乳剤は、平板粒子である場合、好ましくは転位線を有する。平板粒子の転位線は、例えばJ. F. Hamilton, Phot. Sci. Eng., 11, 57, (1967)やT. Shiozawa, J. Soc. Phot. Sci. Japan, 35, 213, (1972)に記載の、低温での透過型電子顕微鏡を用いた直接的な方法により観察することができる。すなわち乳剤から粒子に転位線が発生するほどの圧力をかけないように注意して取り出したハロゲン化銀粒子を電子顕微鏡観察用のメッシュにのせ、電子線による損傷（プリントアウト等）を防ぐように試料を冷却した状態で透過法により観察を行う。この時粒子の厚みが厚い程、電子線が透過しにくくなるので高圧型（0.25 μ mの厚さの粒子に対して200 kV以上）の電子顕微鏡を用いた方がより鮮明に観察することができる。このような方法により得られた粒子の写真より、主平面に対して垂直方向から見た場合の各粒子についての転位線の位置および数を求めることができる。

【0050】

転位線の数、好ましくは1粒子当たり平均10本以上である。より好ましくは1粒子当たり平均20本以上である。転位線が密集して存在する場合、または転位線が互いに交わって観察される場合には、1粒子当たりの転位線の数、明確には数

えることができない場合がある。しかしながら、これらの場合においても、約 10 本、20 本、30 本という程度には数えることが可能であり、明らかに、数本しか存在しない場合とは区別できる。転位線の数の 1 粒子当りの平均数については 100 粒子以上について転位線の数を数えて、数平均として求める。

【0051】

本発明で用いるハロゲン化銀粒子は硫黄増感、セレン増感、金増感、パラジウム増感又は貴金属増感の少なくとも 1 つをハロゲン化銀乳剤の製造工程の任意の工程で施すことができる。2 種以上の増感法を組み合わせることは好ましい。どの工程で化学増感するかによって種々のタイプの乳剤を調製することができる。粒子の内部に化学増感核をうめ込むタイプ、粒子表面から浅い位置にうめ込むタイプ、あるいは表面に化学増感核を作るタイプがある。本発明で用いる乳剤は目的に応じて化学増感核の場所を選ぶことができるが、好ましいのは表面近傍に少なくとも一種の化学増感核を作った場合である。

【0052】

本発明で好ましく実施しうる化学増感の一つはカルコゲナイド増感と貴金属増感の単独又は組合せであり、ジェームス (T.H.James) 著、ザ・フォトグラフィック・プロセス、第 4 版、マクミラン社刊、1977 年、(T.H.James, The Theory of the Photographic Process, 4th ed, Macmillan, 1997) 67-76 頁に記載されるように活性ゼラチンを用いて行うことができるし、またリサーチ・ディスクロージャー 120 巻、1974 年 4 月、12008; リサーチ・ディスクロージャー、34 巻、1975 年 6 月、13452、米国特許第 2,642,361 号明細書、同 3,297,446 号明細書、同 3,772,031 号明細書、同 3,857,711 号明細書、同 3,901,714 号明細書、同 4,266,018 号明細書、および同 3,904,415 号明細書、並びに英国特許第 1,315,755 号明細書に記載されるように pAg 5~10、pH 5~8 および温度 30~80℃において硫黄、セレン、テルル、金、白金、パラジウム、イリジウムまたはこれら増感剤の複数の組合せとすることができる。貴金属増感においては、金、白金、パラジウム、イリジウム等の貴金属塩を用いることができ、中でも特に金増感、パラジウム増感および両者の併用が好ましい。金増感の

場合には、塩化金酸、カリウムクロロオーレート、カリウムオーリチオシアネート、硫化金、金セレンナイド等の公知の化合物を用いることができる。パラジウム化合物はパラジウム2価塩または4価の塩を意味する。好ましいパラジウム化合物は、 R_2PdX_6 または R_2PdX_4 で表される。ここでRは水素原子、アルカリ金属原子またはアンモニウム基を表す。Xはハロゲン原子を表し、塩素、臭素またはヨウ素原子を表す。

具体的には、 K_2PdCl_4 、 $(NH_4)_2PdCl_6$ 、 Na_2PdCl_4 、 $(NH_4)_2PdCl_4$ 、 Li_2PdCl_4 、 Na_2PdCl_6 または K_2PdBr_4 が好ましい。金化合物およびパラジウム化合物はチオシアン酸塩あるいはセレノシアン酸塩と併用することが好ましい。

【0053】

硫黄増感剤として、ハイポ、チオ尿素系化合物、ロダニン系化合物および米国特許第3,857,711号明細書、同4,266,018号明細書および同4,054,457号明細書に記載されている硫黄含有化合物を用いることができる。いわゆる化学増感助剤の存在下に化学増感することもできる。有用な化学増感助剤には、アザインデン、アザピリダジン、アザピリミジンのごとき、化学増感の過程でカブリを抑制し、且つ感度を増大するものとして知られた化合物が用いられる。化学増感助剤改質剤の例は、米国特許第2,131,038号明細書、同3,411,914号明細書、同3,554,757号明細書、特開昭58-126526号公報および前述ダフィン著「写真乳剤化学」、138～143頁に記載されている。

【0054】

本発明で用いる乳剤は金増感を併用することが好ましい。金増感剤の好ましい量としてハロゲン化銀1モル当り $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-7}$ モルであり、さらに好ましいのは $1 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-7}$ モルである。パラジウム化合物の好ましい範囲は 1×10^{-3} から 5×10^{-7} である。チオシアン化合物あるいはセレノシアン化合物の好ましい範囲は 5×10^{-2} から 1×10^{-6} である。

本発明で用いるハロゲン化銀粒子に対して使用する好ましい硫黄増感剤量はハロゲン化銀1モル当り $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-7}$ モルであり、さらに好ましいのは

$1 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-7}$ モルである。

【0055】

本発明で用いる乳剤に対して好ましい増感法としてセレン増感がある。セレン増感においては、公知の不安定セレン化合物を用い、具体的には、コロイド状金属セレンウム、セレノ尿素類（例えば、N，N-ジメチルセレノ尿素、N，N-ジエチルセレノ尿素等）、セレノケトン類、セレノアミド類、等のセレン化合物を用いることができる。セレン増感は硫黄増感あるいは貴金属増感あるいはその両方と組み合わせて用いた方が好ましい場合がある。

本発明においては好ましくはチオシアン酸塩が上述した分光増感色素ならびに化学増感剤の添加以前に添加される。好ましくは粒子形成後、より好ましくは脱塩工程終了後に添加される。好ましくは化学増感時にもチオシアン酸塩を添加するのでチオシアン酸塩の添加は2回以上行われることになる。チオシアン酸塩としては、チオシアン酸カリウム、チオシアン酸ナトリウム、チオシアン酸アンモニウム等が用いられる。

通常は水溶液または水可溶性溶媒に溶解して添加される。添加量はハロゲン化銀1モル当たり 1×10^{-5} モルから 1×10^{-2} モル、より好ましくは 5×10^{-5} モルから 5×10^{-3} モルである。

【0056】

本発明で用いる乳剤の調製時に用いられる保護コロイドとして、及びその他の親水性コロイド層のバインダーとしては、ゼラチンを用いるのが有利であるが、それ以外の親水性コロイドも用いることができる。例えばゼラチン誘導体、ゼラチンと他の高分子とのグラフトポリマー、アルブミン、カゼイン等の蛋白質；ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、セルロース硫酸エステル類等の如きセルロース誘導体、アルギン酸ソーダ、澱粉誘導体などの糖誘導体；ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール部分アセタール、ポリ-N-ビニルピロリドン、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリビニルイミダゾール、ポリビニルピラゾール等の単一あるいは共重合体の如き多種の合成親水性高分子物質を用いることができる。

ゼラチンとしては石灰処理ゼラチンのほか、酸処理ゼラチンやBull.Soc.Sci.P

hoto.Japan. No. 16、P30 (1966)に記載されたような酵素処理ゼラチンを用いてもよく、また、ゼラチンの加水分解物や酵素分解物も用いることができる。

【0057】

本発明で用いる乳剤は脱塩のために水洗し、新しく用意した保護コロイド分散にすることが好ましい。水洗の温度は目的に応じて選べるが、 5°C ～ 50°C の範囲で選ぶことが好ましい。水洗時のpHも目的に応じて選べるがpH2～10の間で選ぶことが好ましい。さらに好ましくはpH3～8の範囲である。水洗時のpAgも目的に応じて選べるがpAg5～10の間で選ぶことが好ましい。水洗の方法としてヌードル水洗法、半透膜を用いた透析法、遠心分離法、凝析沈降法、イオン交換法のなかから選んで用いることができる。凝析沈降法の場合には硫酸塩を用いる方法、有機溶剤を用いる方法、水溶性ポリマーを用いる方法、ゼラチン誘導体を用いる方法などから選ぶことができる。

【0058】

本発明で用いる乳剤の調製時、例えば粒子形成時、脱塩工程、化学増感時、塗布前に金属イオンの塩を存在させることは目的に応じて好ましい。粒子にドーブする場合には粒子形成時、粒子表面の修飾あるいは化学増感剤として用いる時は粒子形成後、化学増感終了前に添加することが好ましい。粒子全体にドーブする場合と粒子のコア部のみ、あるいはシェル部のみ、あるいはエピタシヤル部分にのみ、あるいは基盤粒子にのみドーブする方法も選べる。Mg、Ca、Sr、Ba、Al、Sc、Y、LaCr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ru、Rh、Pd、Re、Os、Ir、Pt、Au、Cd、Hg、Tl、In、Sn、Pb、Biなどを用いることができる。これらの金属はアンモニウム塩、酢酸塩、硝酸塩、硫酸塩、リン酸塩、水酸塩あるいは6配位錯塩、4配位錯塩など粒子形成時に溶解させることができる塩の形であれば添加できる。例えば CdBr_2 、 CdCl_2 、 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 、 $(\text{NH}_4)_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 、 K_3IrCl_6 、 $(\text{NH}_4)_3\text{RhCl}_6$ 、 $\text{K}_4\text{Ru}(\text{CN})_6$ などがあげられる。配位化合物のリガンドとしてハロ、アコ、シアノ、シアネート、チオシアネート、ニトロシル、チオニトロシル、オ

キソ、カルボニルのなかから選ぶことができる。これらは金属化合物を 1 種類のみ用いてもよいが 2 種あるいは 3 種以上を組み合わせ用いてよい。

【 0 0 5 9 】

金属化合物は水またはメタノール、アセトンなどの適当な溶媒に解かして添加するのが好ましい。溶液を安定化するためにハロゲン化水素水溶液（例 HCl 、 HBr など）あるいはハロゲン化アルカリ（例 KCl 、 NaCl 、 KBr 、 NaBr など）を添加する方法を用いることができる。また必要に応じ酸・アルカリなどを加えてもよい。金属化合物は粒子形成前の反応容器に添加しても粒子形成の途中で加えることもできる。また水溶性銀塩（例えば AgNO_3 ）あるいはハロゲン化アルカリ水溶性（例えば NaCl 、 KBr 、 KI ）に添加しハロゲン化銀粒子形成中連続して添加することもできる。さらに水溶性銀塩、ハロゲン化アルカリとは独立の溶液を用意し粒子形成中の適切な時期に連続して添加してもよい。さらに種々の添加方法を組み合わせるのも好ましい。

【 0 0 6 0 】

米国特許第 3, 7 7 2, 0 3 1 号明細書に記載されているようなカルコゲナイド化合物を乳剤調製中に添加する方法も有用な場合がある。S、Se、Te 以外にもシアン塩、チオシアン塩、セレンシアン酸、炭酸塩、リン酸塩、酢酸塩を存在させてもよい。

本発明で用いる乳剤はその製造工程中に銀に対する酸化剤を用いることが好ましい。但し、粒子表面の還元増感によって得られた感度の向上に寄与する銀核はある程度残存する必要がある。特にハロゲン化銀粒子の形成過程および化学増感過程において副生するきわめて微小な銀粒子を、銀イオンに変換せしめる化合物が有効である。ここで生成する銀イオンは、ハロゲン化銀、硫化銀、セレン化銀等の水に難溶の銀塩を形成してもよく、又、硝酸銀等の水に易溶の銀塩を形成してもよい。

好ましい酸化剤は、チオスルホン酸塩の無機酸化剤及びキノン類の有機酸化剤である。

【 0 0 6 1 】

本発明に用いられる写真乳剤には、感光材料の製造工程、保存中あるいは写真

処理中のカブリを防止し、あるいは写真性能を安定化させる目的で、種々の化合物を含有させることができる。すなわちチアゾール類、例えばベンゾチアゾリウム塩、ニトロイミダゾール類、ニトロベンズイミダゾール類、クロロベンズイミダゾール類、ブromoベンズイミダゾール類、メルカプトチアゾール類、メルカプトベンゾチアゾール類、メルカプトベンズイミダゾール類、メルカプトチアジアゾール類、アミノトリアゾール類、ベンゾトリアゾール類、ニトロベンゾトリアゾール類、メルカプトテトラゾール類（特に1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール）など；メルカプトピリミジン類；メルカプトトリアジン類；たとえばオキサドリンチオンのようなチオケト化合物；アザインデン類、たとえばトリアザインデン類、テトラアザインデン類（特に4-ヒドロキシ置換（1, 3, 3a, 7）テトラアザインデン類）、ペンタアザインデン類などのようなカブリ防止剤または安定剤として知られた、多くの化合物を加えることができる。たとえば米国特許第3, 954, 474号明細書、同3, 982, 947号明細書、特公昭52-28660号公報に記載されたものを用いることができる。好ましい化合物の一つに特開昭63-212932号公報に記載された化合物がある。かぶり防止剤および安定剤は粒子形成前、粒子形成中、粒子形成後、水洗工程、水洗後の分散時、化学増感前、化学増感中、化学増感後、塗布前のいろいろな時期に目的に応じて添加することができる。乳剤調製中に添加して本来のかぶり防止および安定化効果を発現する以外に、粒子の晶壁を制御する、粒子サイズを小さくする、粒子の溶解性を減少させる、化学増感を制御する、色素の配列を制御するなど多目的に用いることができる。

【0062】

本発明で用いる乳剤ならびにその乳剤を用いた写真感光材料に使用することができる層配列等の技術、ハロゲン化銀乳剤、色素形成カプラー、DIRカプラー等の機能性カプラー、各種の添加剤等、及び現像処理については、欧州特許第0565096A1号公報（1993年10月13日公開）及びこれに引用された特許に記載されている。以下に各項目とこれに対応する記載個所を列記する。

【0063】

1. 層構成：61頁23-35行、61頁41行-62頁14行

2. 中間層：61頁36-40行、
3. 重層効果付与層：62頁15-18行、
4. ハロゲン化銀ハロゲン組成：62頁21-25行、
5. ハロゲン化銀粒子晶癖：62頁26-30行、
6. ハロゲン化銀粒子サイズ：62頁31-34行、
7. 乳剤製造法：62頁35-40行、
8. ハロゲン化銀粒子サイズ分布：62頁41-42行、
9. 平板粒子：62頁43-46行、
10. 粒子の内部構造：62頁47行-53行、
11. 乳剤の潜像形成タイプ：62頁54行-63頁5行、
12. 乳剤の物理熟成・化学熟成：63頁6-9行、
13. 乳剤の混合使用：63頁10-13行、
14. かぶらせ乳剤：63頁14-31行、
15. 非感光性乳剤：63頁32-43行、
16. 塗布銀量：63頁49-50行、
17. 写真用添加剤：リサーチ・ディスクロージャ (RD) Item17643 (1978年12月)、同Item18716 (1979年11月) 及び同Item307105 (1989年11月) に記載されており、下記に各項目およびこれに関連する記載箇所を示す。

【0064】

添加剤の種類	RD17643	RD18716	RD307105
1 化学増感剤	23頁	648頁右欄	866頁
2 感度上昇剤		648頁右欄	
3 分光増感剤、 強色増感剤	23~24頁	648頁右欄 ~ 649頁右欄	866~868 頁
4 増 白 剤	24頁	647頁右欄	868頁
5 かぶり防止剤、 安定剤	24~25頁	649頁右欄	868~ 870頁
6 光吸収剤、	25~26頁	649頁右欄	873頁

フィルター染料、 紫外線吸収剤		～650 頁左欄	
7	ステイン防止剤	25頁右欄	650左欄～右欄 872頁
8	色素画像安定剤	25頁	650頁左欄 872頁
9	硬 膜 剤	26頁	651頁左欄 874～ 875頁
10	バインダー	26頁	651頁左欄 873～ 874頁
11	可塑剤、潤滑剤	27頁	650頁右欄 876頁
12	塗布助剤、 表面活性剤	26～27頁	650頁右欄 875～ 876頁
13	スタチック 防止剤	27頁	650頁右欄 876～ 877頁
14	マット剤		878～ 879頁

【 0 0 6 5 】

18. ホルムアルデヒドスカベンジャー：6 4 頁 5 4 - 5 7 行、
19. メルカプト系かぶり防止剤：6 5 頁 1 - 2 行、
20. かぶらせ剤等放出剤：6 5 頁 3 - 7 行、
21. 色素：6 5 頁 7 - 1 0 行、
22. カラーカプラー全般：6 5 頁 1 1 - 1 3 行、
23. イエロー、マゼンタ及びシアンカプラー：6 5 頁 1 4 - 2 5 行、
24. ポリマーカプラー：6 5 頁 2 6 - 2 8 行、
25. 拡散性色素形成カプラー：6 5 頁 2 9 - 3 1 行、
26. カラードカプラー：6 5 頁 3 2 - 3 8 行、
27. 機能性カプラー全般：6 5 頁 3 9 - 4 4 行、
28. 漂白促進剤放出カプラー：6 5 頁 4 5 - 4 8 行、
29. 現像促進剤放出カプラー：6 5 頁 4 9 - 5 3 行、
30. その他のD I Rカプラー：6 5 頁 5 4 行 - 6 6 頁 4 行、
31. カプラー分散方法：6 6 頁 5 - 2 8 行、
32. 防腐剤・防かび剤：6 6 頁 2 9 - 3 3 行、
33. 感材の種類：6 6 頁 3 4 - 3 6 行、

34. 感光層膜厚と膨潤速度：66頁40行－67頁1行、
35. バック層：67頁3－8行、
36. 現像処理全般：67頁9－11行、
37. 現像液と現像薬：67頁12－30行、
38. 現像液添加剤：67頁31－44行、
39. 反転処理：67頁45－56行、
40. 処理液開口率：67頁57行－68頁12行、
41. 現像時間：68頁13－15行、
42. 漂白定着、漂白、定着：68頁16行－69頁31行、
43. 自動現像機：69頁32－40行、
44. 水洗、リンス、安定化：69頁41行－70頁18行、
45. 処理液補充、再使用：70頁19－23行、
46. 現像薬感材内蔵：70頁24－33行、
47. 現像処理温度：70頁34－38行、
48. レンズ付フィルムへの利用：70頁39－41行、

【0066】

また、欧州特許第602600号公報に記載の、2-ピリジンカルボン酸または2,6-ピリジンジカルボン酸と硝酸第二鉄のごとき第二鉄塩、及び過硫酸塩を含有した漂白液も好ましく使用できる。この漂白液の使用においては、発色現像工程と漂白工程との間に、停止工程と水洗工程を介在させることが好ましく、停止液には酢酸、コハク酸、マレイン酸などの有機酸を使用することが好ましい。さらに、この漂白液には、pH調整や漂白カブリの目的に、酢酸、コハク酸、マレイン酸、グルタル酸、アジピン酸などの有機酸を0.1～2モル／リットルの範囲で含有させることが好ましい。

以下の実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例によりいかなる意味においても限定されることはない。

【0067】

【実施例】

実施例1：修飾ゼラチン1a～1f合成

未修飾のアルカリ処理された元ゼラチン A としては、牛骨を原料とする通常のアルカリ処理オセインゼラチンを用いた。元ゼラチン A の物性値は

含水率 : 11.4 %

等電点 : 5.0

質量平均分子量 : 164000 (分子量は P A G I 法に基づいて測定)

ボイド/α比 : 0.13 (GPC プロフィールにおける使用したカラム (GS-620) の排除限界のボイド部分 (分子量約200万以上) と α 鎖 (分子量10万) に対する高さの比率) であった。

【0068】

修飾ゼラチン 1 b の合成

元ゼラチン A (113.6 g) に水 836.4 g を加え、室温で 30 分間膨潤させた後 60℃ に加温して溶解した。次いで 5 mol/l NaOH で pH 値 8.0 に調整した後、あらかじめ、N、N-ジメチルホルムアミド 50 mL に 4-(5-メルカプト-1-テトラゾリル)安息香酸 (前記例示化合物 1) 222 mg (1.0 ミリモル)、N-ヒドロキシサクシンイミド (NHS) 115 mg (1.0 ミリモル) と WSC (N-エチル-N、N-ジメチルアミノプロピルカルボジイミド塩酸塩) 191 mg (1.0 ミリモル) を溶解し、室温 3 時間攪拌したものをゼラチン水溶液中に 30 分間かけて滴下した。滴下終了後、60℃ に保ちながら更に 30 分間攪拌した。反応終了後、再び 5 mol/l ので pH = 8.0 に調整した後、透析 (55℃、72 時間) を行った。次いで濃縮 (55℃、130 hPa) を行い、固形分濃度が 10% になるように調整した。その後 5℃ に冷却し、ゼラチンセット物として修飾ゼラチン 1 b を 1 kg 得た。

さらに 4-(5-メルカプト-1-テトラゾリル)安息香酸、WSC、及び NHS の添加量を変える以外は同じにして 4-(5-メルカプト-1-テトラゾリル)安息香酸のゼラチンへの化学修飾率 (%) の異なる修飾ゼラチン (修飾ゼラチン 1 a、1 c、1 d) を合成した。

【0069】

また、比較のために同様の方法で 4-(5-メルカプト-1-テトラゾリル)安息香酸の導入量の多い修飾ゼラチン (修飾ゼラチン 1 e ~ 1 f) と特開平 3 -

3 7 6 4 3 号公報の実施例に記載のゼラチン（比較ゼラチン 1）を合成した。

修飾ゼラチン 1 a ~ 1 f および比較ゼラチン 1 の 4 - (5 -メルカプト - 1 - テトラゾリル) 安息香酸の導入量は UV 吸収より定量した。結果を表 1 に示す。

表 1 :

【 0 0 7 0 】

【表 1】

修飾ゼラチン	4 - (5 -メルカプト - 1 - テトラゾリル) 安息香酸、NHS、WSC の仕込みモル数 ^{a)}	化合物 1 の導入モル数 ^{b)}	備考
修飾ゼラチン 1a	0.5 ミリモル	0.2 ミリモル	本発明
修飾ゼラチン 1b	1 ミリモル	0.4 ミリモル	//
修飾ゼラチン 1c	2 ミリモル	0.9 ミリモル	//
修飾ゼラチン 1d	2.5 ミリモル	1.0 ミリモル	//
修飾ゼラチン 1e	5 ミリモル	2.1 ミリモル	比較例
修飾ゼラチン 1f	1 0 ミリモル	3.8 ミリモル	比較例
比較ゼラチン 1	--	6.3 ミルモル	比較例

a) 乾燥ゼラチン 1 0 0 g に対する添加量

b) 乾燥ゼラチン 1 0 0 g に対する導入量

【 0 0 7 1 】

実施例 2、

(試料 1 0 1 の作製)

以下の製法によりハロゲン化銀乳剤 E m - A を調製した。

(E m - A の調製)

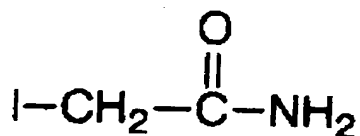
分子量 1 5 0 0 0 の低分子量ゼラチンを 1 . 0 g と K B r を 1 . 0 g 含む水溶液 1 2 0 0 m L を 3 5 ° C に保ち、激しく攪拌した。A g N O ₃ を 1 . 9 g 含む水溶液 3 0 m L 、K B r を 1 . 5 g と分子量 1 5 0 0 0 の低分子量ゼラチンを 0 . 7 g 含む水溶液 3 0 m L とをダブルジェット法で 3 0 秒間に亘り添加し、核形成を行った。この時、K B r の過剰濃度を一定に保った。K B r を 6 g 添加し、7 5 ° C に昇温して熟成した。熟成終了後、コハク化ゼラチンを 3 5 g 添加した。P H を 5 . 5 に調整した。A g N O ₃ を 3 0 g 含む水溶液 1 5 0 m L と K B r 水溶液をダブルジェット法で 1 6 分間に亘り添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して - 2 5 m V に保った。さらに、A g N O ₃ を 1 1 0 g 含む水溶液と K B r 水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の 1 . 2 倍になるように流量加速して 1 5 分間に亘り添加した。この時、サイズが 0 . 0 3 μ m の A g

I 微粒子乳剤をヨウ化銀含有率が3.8%になるように同時に流量加速して添加し、かつ銀電位を -25 mV に保った。 AgNO_3 を35g含む水溶液132mLとKBr水溶液をダブルジェット法で7分間に亘り添加した。添加終了時の電位を -20 mV になるようにKBr水溶液の添加を調整した。温度を 40°C にした後、化合物ExA-1をKI換算で5.6g添加し、さらに0.8Mの亜硫酸ナトリウム水溶液を64mL添加した。さらにNaOH水溶液を添加してpHを9.0に上げ4分間保持し、沃化物イオンを急激に生成せしめた後、pHを5.5に戻した。温度を 55°C に戻した後、ベンゼンチオスルホン酸ナトリウム、1mgを添加し、さらにカルシウム濃度が1ppmの石灰処理ゼラチン（元ゼラチンA）を13g添加した（添加1）。添加終了後、 AgNO_3 を70g含む水溶液250mLおよびKBr水溶液を電位を 60 mV に保ちながら20分間に亘り添加した。このとき、黄血塩を銀1モルに対して 1.0×10^{-5} モル添加した。水洗した後、カルシウム濃度1ppmの石灰処理ゼラチン（元ゼラチンA）を80g添加し（添加2）、 40°C でpHを5.8、pAgを8.7に調整した。

【0072】

【化11】

化合物 ExA-1



【0073】

上記の乳剤のカルシウム、マグネシウムおよびストロンチウムの含有量をICP発光分光分析法により測定したところ、それぞれ15ppm、2ppmおよび1ppmであった。

【0074】

上記の乳剤を 56°C に昇温した。まず、サイズが $0.05\text{ }\mu\text{m}$ の純AgBr微粒子乳剤をAg換算で1g添加し、シェル付けした。次に増感色素1、2、3を固体微分散物の形態でそれぞれ銀1モル当たり 5.85×10^{-4} モル、 3.06×10^{-4} モル、 9.00×10^{-6} モル添加した。増感色素1、2、3の固体微分

散物は次のようにして調製した。表 2 に調製条件を示したように、無機塩をイオン交換水に溶解させた後、増感色素を添加し、60℃の条件下でディソルバー翼を用い2000rpmで20分間分散することにより、増感色素1、2、3の固体微分散物を得た。増感色素を添加して増感色素の吸着が平衡状態での吸着量の90%に達したとき、硝酸カルシウムをカルシウム濃度が250ppmとなるように添加した。増感色素の吸着量は、遠心沈殿により固層と液層を分離し、最初に加えた増感色素量と上澄み液中の増感色素量との差を測定して、吸着された増感色素量を求めた。硝酸カルシウムの添加後、チオシアン酸カリウム、塩化金酸、チオ硫酸ナトリウム、N，N-ジメチルセレノウレア及び化合物RS-1を添加し、最適に化学増感した。N，N-ジメチルセレノウレアは銀1モルに対して 3.40×10^{-6} モル添加した。化学増感終了時に化合物ExA-2および化合物ExA-3を添加して、Em-Aを調製した。

表 2 :

【0075】

【表 2】

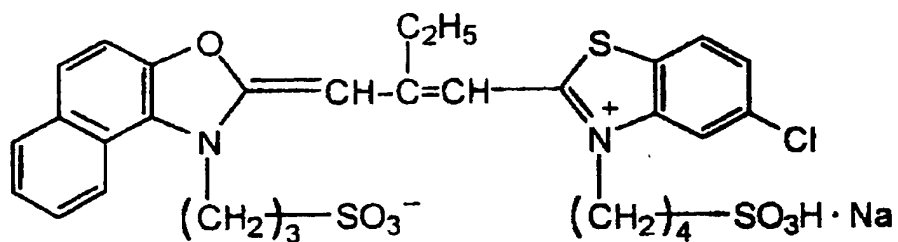
表 2

増感色素	増感色素量	NaNO ₃ /Na ₂ SO ₄	水	分散時間	分散温度
1	3質量部	0.8質量部/ 3.2質量部	43質量部	20分	60℃
2/3	4質量部/ 0.12質量部	0.6質量部/ 2.4質量部	42.8質量部	20分	60℃

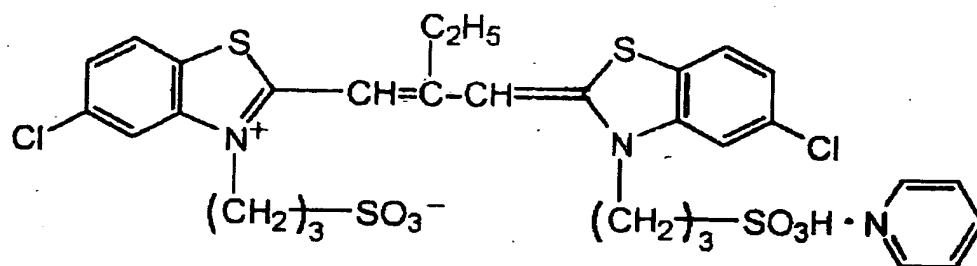
【0076】

【化 1 2】

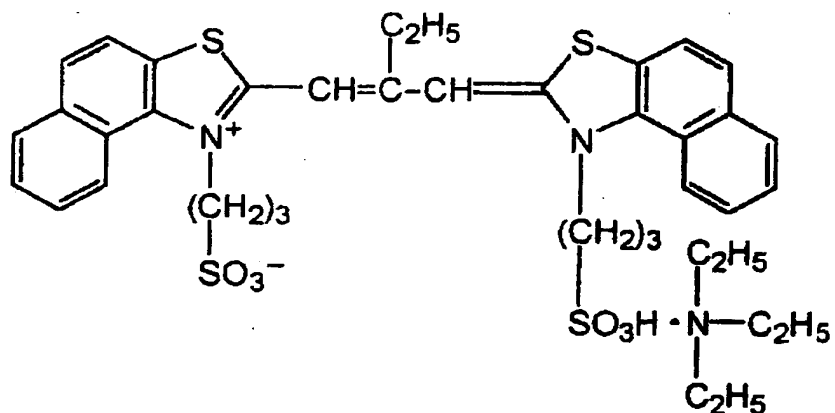
増感色素 1



増感色素 2



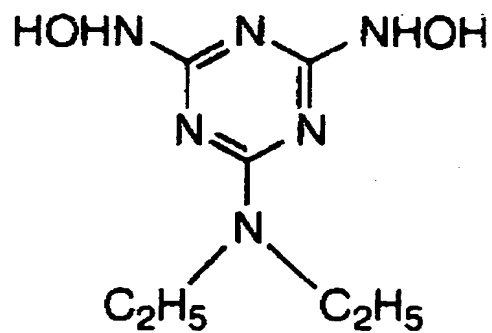
増感色素 3



【0 0 7 7】

【化 1 3】

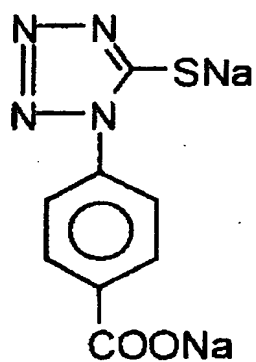
化合物 RS-1



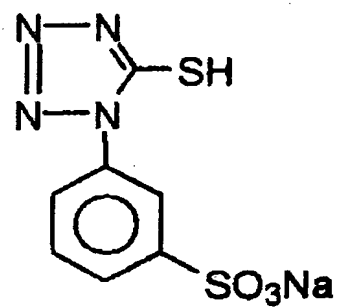
【0 0 7 8】

【化 1 4】

ExA-2



ExA-3



【0 0 7 9】

増感色素を表 4 に記載のものにする以外は、特願平 1 1 - 2 7 9 8 3 5 の実施例 1 に記載の方法と同様にして乳剤 Em-B ~ Em-O を作製した。

本実施例で使用する乳剤の特性を表 3 に示す。

表 3

【表 3】

表 3

乳剤名	平均ヨード (%)	球相当径 (μm)	アスペクト比	円相当径 (μm)	粒子厚み (μm)	形状
Em-A	4	0.92	14	2	0.14	平板
Em-B	5	0.8	12	1.6	0.13	平板
Em-C	4.7	0.51	7	0.85	0.12	平板
Em-D	3.9	0.37	2.7	0.4	0.15	平板
Em-E	5	0.92	14	2	0.14	平板
Em-F	5.5	0.8	12	1.6	0.13	平板
Em-G	4.7	0.51	7	0.85	0.12	平板
Em-H	3.7	0.49	3.2	0.58	0.18	平板
Em-I	2.8	0.29	1.2	0.27	0.23	平板
Em-J	5	0.8	12	1.6	0.13	平板
Em-K	3.7	0.47	3	0.53	0.18	平板
Em-L	5.5	1.4	9.8	2.6	0.27	平板
Em-M	8.8	0.64	5.2	0.85	0.16	平板
Em-N	3.7	0.37	4.6	0.55	0.12	平板
Em-O	1.8	0.19	-	-	-	立方体

【0080】

表3において、平板状粒子には、高圧電子顕微鏡を用いると、特開平3-237450号に記載されているような転位線が観察される。

【0081】

本実施例で使用する乳剤に用いる増感色素の種類及び添加量を表4に示す。

表4

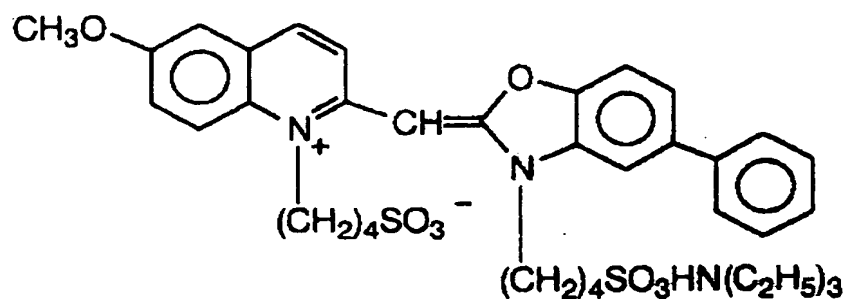
【表 4】

乳剂名	增感色素	添加量 (g/g 銀)
Em-A	增感色素 1	5.85×10^{-4}
	增感色素 2	3.06×10^{-4}
	增感色素 3	9.00×10^{-6}
Em-B	增感色素 1	6.50×10^{-4}
	增感色素 2	3.40×10^{-4}
	增感色素 3	1.00×10^{-5}
Em-C	增感色素 1	7.80×10^{-4}
	增感色素 2	4.08×10^{-4}
	增感色素 3	1.20×10^{-5}
Em-D	增感色素 1	5.44×10^{-4}
	增感色素 2	2.35×10^{-4}
	增感色素 3	7.26×10^{-6}
Em-E	增感色素 4	7.73×10^{-4}
	增感色素 5	1.65×10^{-4}
	增感色素 6	6.20×10^{-5}
Em-F	增感色素 4	8.50×10^{-4}
	增感色素 5	1.82×10^{-4}
	增感色素 6	6.82×10^{-5}
Em-G	增感色素 4	1.00×10^{-3}
	增感色素 5	2.15×10^{-4}
	增感色素 6	8.06×10^{-5}
Em-H	增感色素 4	6.52×10^{-4}
	增感色素 5	1.35×10^{-4}
	增感色素 6	2.48×10^{-5}
Em-I	增感色素 8	6.09×10^{-4}
	增感色素 13	1.26×10^{-4}
	增感色素 6	2.32×10^{-5}
Em-J	增感色素 7	7.65×10^{-4}
	增感色素 8	2.74×10^{-4}
Em-K	增感色素 4	6.27×10^{-4}
	增感色素 5	2.24×10^{-4}
Em-L	增感色素 9	1.42×10^{-4}
	增感色素 10	1.18×10^{-4}
	增感色素 11	1.03×10^{-5}
Em-M	增感色素 6	2.43×10^{-4}
	增感色素 7	2.43×10^{-4}
	增感色素 8	2.43×10^{-4}
Em-N	增感色素 6	3.28×10^{-4}
	增感色素 7	3.28×10^{-4}
	增感色素 8	3.28×10^{-4}
Em-O	增感色素 10	3.37×10^{-4}
	增感色素 11	3.37×10^{-4}
	增感色素 12	3.37×10^{-4}

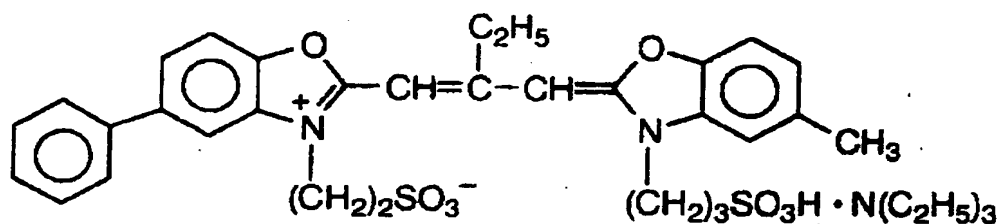
【0082】

【化 15】

増感色素 4



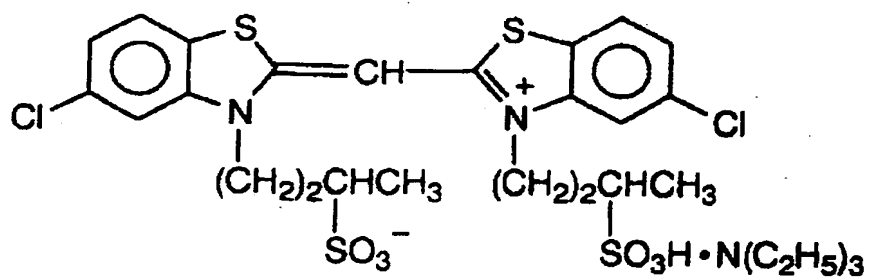
増感色素 5



【0083】

【化 16】

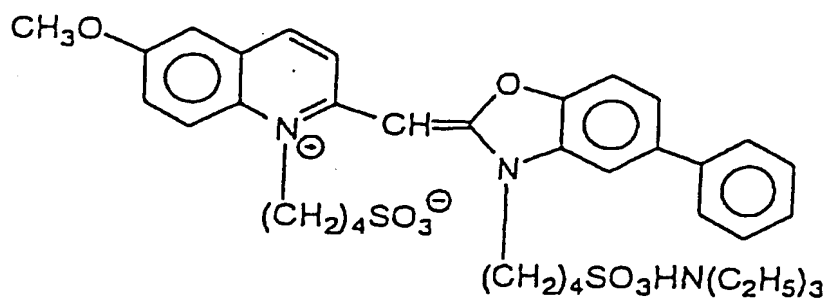
増感色素 6



【0084】

【化 17】

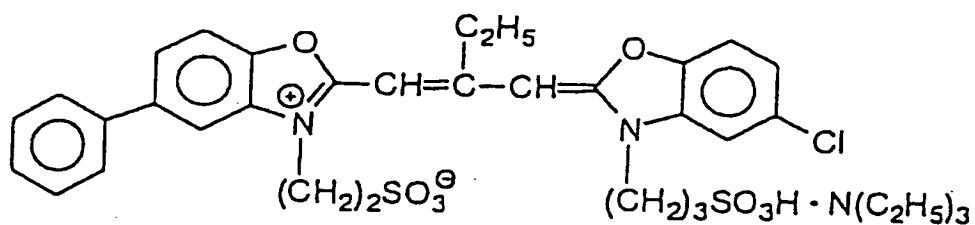
増感色素 7



【 0 0 8 5 】

【 化 1 8 】

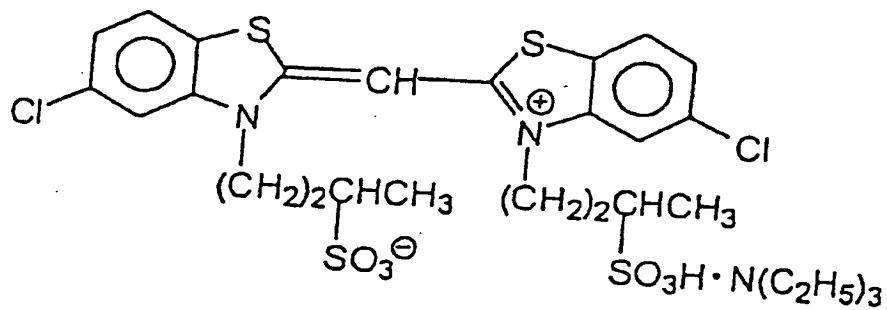
増感色素 8



【 0 0 8 6 】

【 化 1 9 】

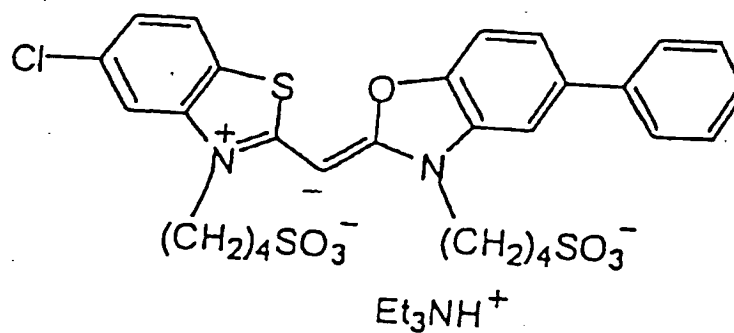
増感色素 9



【 0 0 8 7 】

【 化 2 0 】

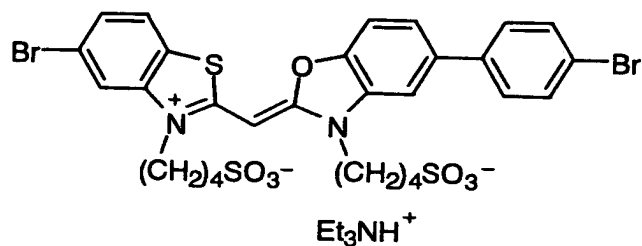
増感色素 1 0



【 0 0 8 8 】

【化 2 1】

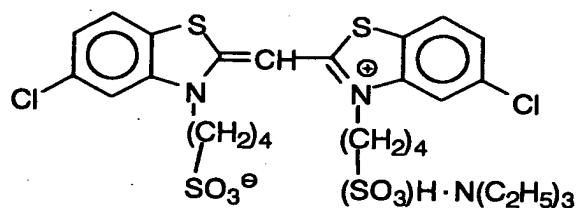
増感色素 1 1



【0 0 8 9】

【化 2 2】

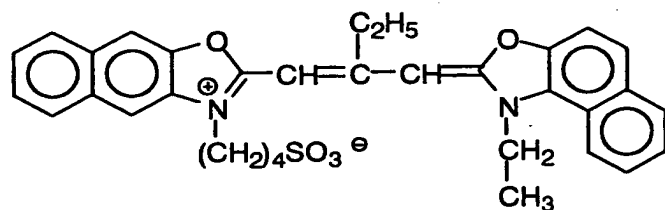
増感色素 1 2



【0 0 9 0】

【化 2 3】

増感色素 1 3



【0 0 9 1】

1) 支持体

本実施例で用いた支持体は、下記の方法により作製した。

1) 第 1 層及び下塗り層

厚さ 90 μm のポリエチレンナフタレート支持体について、その各々の両面に、処理雰囲気圧力 2.66 $\times 10^5$ Pa、雰囲気気体中の H_2O 分圧 75%、放電

周波数 3 0 k H z、出力 2 5 0 0 W、処理強度 0. 5 k V · A · 分 / m² でグロー放電処理を施した。この支持体上に、第 1 層として下記組成の塗布液を特公昭 5 8 - 4 5 8 9 号公報に記載のバー塗布法を用いて、5 m L / m² の塗布量で塗布した。

導電性微粒子分散液

5 0 質量部

(S n O₂ / S b₂ O₅ 粒子濃度 1 0 % の水分散液、

1 次粒子径 0. 0 0 5 μ m の 2 次凝集体で、

その平均粒径が 0. 0 5 μ m)

ゼラチン

0. 5 質量部

水

4 9 質量部

ポリグリセロールポリグリシジルエーテル

0. 1 6 質量部

ポリ (重合度 2 0) オキシエチレン

0. 1 質量部

ソルビタンモノラウレート

【 0 0 9 2 】

さらに、第 1 層を塗設後、直径 2 0 c m のステンレス巻芯に巻付けて、1 1 0 ° C (P E N 支持体の T g : 1 1 9 ° C) で 4 8 時間加熱処理し熱履歴させてアニール処理をした後、支持体をはさみ第 1 層側と反対側に乳剤用の下塗り層として下記組成の塗布液をバー塗布法を用いて、1 0 m L / m² の塗布量で塗布した。

ゼラチン

1. 0 1 質量部

サリチル酸

0. 3 0 質量部

レゾルシン

0. 4 0 質量部

ポリ (重合度 1 0) オキシエチレンノニルフェニルエーテル

0. 1 1 質量部

水

3. 5 3 質量部

メタノール

8 4. 5 7 質量部

n - プロパノール

1 0. 0 8 質量部。

さらに、後述する第 2、第 3 層を第 1 層の上に順に塗設し、最後に、後述する組成のカラーネガ感光材料を反対側に重層塗布することによりハロゲン化銀乳剤層付き透明磁気記録媒体を作製した。

【0093】

2) 第2層 (透明磁気記録層)

① 磁性体の分散

Co被着 γ -Fe₂O₃ 磁性体 (平均長軸長: 0.25 μ m、 S_{BET} : 39 m²/g、 H_c : 6.56 $\times 10^4$ A/m、 σ_s : 77.1 A m²/kg、 σ_r : 37.4 A m²/kg) 1100質量部、水220質量部及びシランカップリング剤 [3-(ポリ (重合度10) オキシエチニル) オキシプロピル トリメトキシシラン] 165質量部を添加して、オープンニーダーで3時間良く混練した。この粗分散した粘性のある液を70℃で1昼夜乾燥し水を除去した後、110℃で1時間加熱処理し、表面処理をした磁気粒子を作製した。

さらに以下の処方で、再びオープンニーダーにて4時間混練した。

上記表面処理済み磁気粒子	855 g
ジアセチルセルロース	25.3 g
メチルエチルケトン	136.3 g
シクロヘキサノン	136.3 g

さらに、以下の処方で、サンドミル (1/4 Gのサンドミル) にて2000 rpm、4時間微細分散した。メディアは1mm径のガラスビーズを用いた。

上記混練液	45 g
ジアセチルセルロース	23.7 g
メチルエチルケトン	127.7 g
シクロヘキサノン	127.7 g

【0094】

さらに、以下の処方で、磁性体含有中間液を作製した。

② 磁性体含有中間液の作製

上記磁性体微細分散液	674 g
ジアセチルセルロース溶液	24280 g
(固形分4.34%、溶媒:メチルエチルケトン/シクロヘキサノン=1/1)	
シクロヘキサノン	46 g

これらを混合した後、ディスパーにて攪拌し、「磁性体含有中間液」を作製し

た。

【0095】

以下の処方で、 α -アルミナ研磨材分散液を作製した。

(a) スミコランダムAA-1.5 (平均1次粒子径1.5 μm , 比表面積1.3 m^2/g)

粒子分散液の作製

スミコランダムAA-1.5 152 g

シランカップリング剤KBM903 (信越シリコン社製) 0.48 g

ジアセチルセルロース溶液 227.52 g

(固形分4.5%、溶媒:メチルエチルケトン/シクロヘキサノン=1/1)

上記処方にて、セラミックコートしたサンドミル(1/4Gのサンドミル)を用いて800rpm、4時間微細分散した。メディアは1mm径のジルコニアビーズを用いた。

【0096】

(b) コロイダルシリカ粒子分散液(微小粒子)

日産化学(株)製の「MEK-ST」を使用した。

これは、メチルエチルケトン分散媒とした、平均1次粒子径0.015 μm のコロイダルシリカの分散液であり、固形分は30%である。

【0097】

③第2層塗布液の作製

上記磁性体含有中間液 19053 g

ジアセチルセルロース溶液 264 g

(固形分4.5%、溶媒:メチルエチルケトン/シクロヘキサノン=1/1)

コロイダルシリカ分散液「MEK-ST」[分散液b] 128 g

(固形分30%)

AA-1.5分散液[分散液a] 12 g

ミリオネートMR-400(日本ポリウレタン(株)製)希釈液 203 g

(固形分20%、希釈溶剤:メチルエチルケトン/シクロヘキサノン=1/1)

メチルエチルケトン 170 g

シクロヘキサノン

170 g

上記を混合・攪拌した塗布液をワイヤーバーにて、塗布量 29.3 mL/m^2 になるように塗布した。乾燥は 110°C で行った。乾燥後の磁性層としての厚みは $1.0 \mu\text{m}$ だった。

【0098】

3) 第3層 (高級脂肪酸エステル滑り剤含有層)

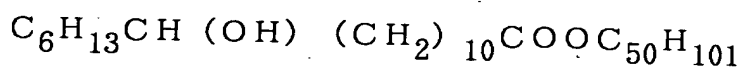
①滑り剤の分散原液の作製

下記のア液を 100°C 加温溶解し、イ液に添加後、高圧ホモジナイザーで分散し、滑り剤の分散原液を作製した。

ア液

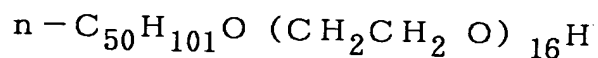
下記化合物

399 質量部



下記化合物

171 質量部



シクロヘキサノン

830 質量部

イ液

シクロヘキサノン

8600 質量部

【0099】

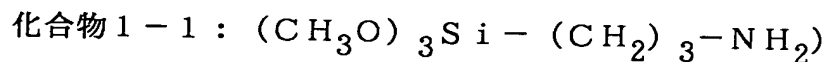
②球状無機粒子分散液の作製

以下の処方にて、球状無機粒子分散液 [c1] を作製した。

イソプロピルアルコール

93.54 質量部

シランカップリング剤 KBM903 (信越シリコン社製)



5.53 質量部

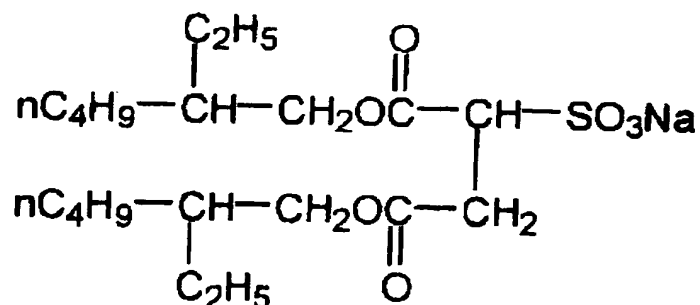
化合物 8

2.93 質量部

【0100】

【化 24】

化合物 8



【0101】

シーホスタKEP50

88.00質量部

(非晶質球状シリカ、平均粒子径0.5 μm、日本触媒(株)製)

上記処方にて10分間攪拌後、更に以下を追添する。

ジアセトンアルコール

252.93質量部

上記液を氷冷・攪拌しながら、超音波ホモジナイザー「SONIFIER450 (BRANSON (株) 製)」を用いて3時間分散し、球状無機粒子分散液c1を完成させた。

【0102】

③球状有機高分子粒子分散液の作製

以下の処方にて、球状有機高分子粒子分散液[c2]を作製した。

XC99-A8808 (東芝シリコン(株)製、球状架橋ポリシロキサン粒子、平均粒径0.9 μm)

60質量部

メチルエチルケトン

120質量部

シクロヘキサノン

120質量部

(固形分20%、溶媒：メチルエチルケトン/シクロヘキサノン=1/1)

氷冷・攪拌しながら、超音波ホモジナイザー「SONIFIER450 (BRANSON (株) 製)」を用いて2時間分散し球状有機高分子粒子分散液c2を完成させた。

【0103】

④第3層塗布液の作製

前述した滑り剤の分散原液 5 4 2 g に下記を加え第 3 層塗布液とした。

ジアセトンアルコール	5 9 5 0 g
シクロヘキサノン	1 7 6 g
酢酸エチル	1 7 0 0 g
上記シーホスタ K E P 5 0 分散液 [c 1]	5 3 . 1 g
上記球状有機高分子粒子分散液 [c 2]	3 0 0 g
FC 4 3 1	2 . 6 5 g

(3 M (株) 製、固形分 5 0 %、溶剤：酢酸エチル)

BYK 3 1 0	5 . 3 g
-----------	---------

(B Y K ケミジャパン (株) 製、固形分含量 2 5 %)

【 0 1 0 4 】

上記第 3 層塗布液を第 2 層の上に $1 0 . 3 5 \text{ mL} / \text{m}^2$ の塗布量で塗布し、 $1 0 ^\circ \text{C}$ で乾燥後、更に $9 7 ^\circ \text{C}$ で 3 分間後乾燥した。

【 0 1 0 5 】

4) 感光層の塗設

次に、前記で得られたバック層の反対側に、下記の組成の各層を重層塗布し、カラーネガフィルムを作成した。

(感光層の組成)

各層に使用する素材の主なものは下記のように分類されている；

E x C : シアンカプラー	U V : 紫外線吸収剤
E x M : マゼンタカプラー	H B S : 高沸点有機溶剤
E x Y : イエローカプラー	H : ゼラチン硬化剤

(具体的な化合物は以下の記載で、記号の次に数値が付けられ、後ろに化学式が挙げられている)。

各成分に対応する数字は、 g / m^2 単位で表した塗布量を示し、ハロゲン化銀については銀換算の塗布量を示す。

【 0 1 0 6 】

第 1 層 (第 1 ハレーション防止層)

黒色コロイド銀	銀	0 . 1 2 2
---------	---	-----------

0.07 μ m のヨウ臭化銀乳剤	銀	0.01
ゼラチン		0.919
ExM-1		0.066
ExC-1		0.002
ExC-3		0.002
Cpd-2		0.001
F-8		0.010
HBS-1		0.005
HBS-2		0.002

【0107】

第2層（第2ハレーション防止層）

黒色コロイド銀	銀	0.055
ゼラチン		0.425
ExF-1		0.002
F-8		0.012
固体分散染料 ExF-7		0.120
HBS-1		0.074

【0108】

第3層（中間層）

ExC-2		0.050
Cpd-1		0.090
ポリエチルアクリレートラテックス		0.200
HBS-1		0.100
ゼラチン		0.700

【0109】

第4層（低感度赤感乳剤層）

Em-D	銀	0.577
Em-C	銀	0.347
ExC-1		0.188

E x C - 2	0. 0 1 1
E x C - 3	0. 0 7 5
E x C - 4	0. 1 2 1
E x C - 5	0. 0 1 0
E x C - 6	0. 0 0 7
E x C - 8	0. 0 5 0
E x C - 9	0. 0 2 0
C p d - 2	0. 0 2 5
C p d - 4	0. 0 2 5
H B S - 1	0. 1 1 4
H B S - 5	0. 0 3 8
ゼラチン	1. 4 7 4

【 0 1 1 0 】

第 5 層 (中 感 度 赤 感 乳 剤 層)

E m - B	銀	0. 4 3 1
E m - C	銀	0. 4 3 2
E x C - 1		0. 1 5 4
E x C - 2		0. 0 6 8
E x C - 3		0. 0 1 8
E x C - 4		0. 1 0 3
E x C - 5		0. 0 2 3
E x C - 6		0. 0 1 0
E x C - 8		0. 0 1 6
E x C - 9		0. 0 0 5
C p d - 2		0. 0 3 6
C p d - 4		0. 0 2 8
H B S - 1		0. 1 2 9
ゼラチン		1. 0 8 6

【 0 1 1 1 】

第6層（高感度赤感乳剤層）

Em-A	銀	1. 108
Exc-1		0. 180
Exc-3		0. 035
Exc-6		0. 029
Exc-8		0. 110
Exc-9		0. 020
Cpd-2		0. 064
Cpd-4		0. 077
HBS-1		0. 329
HBS-2		0. 120
ゼラチン		1. 245

【0112】

第7層（中間層）

Cpd-1		0. 094
Cpd-6		0. 369
固体分散染料ExcF-4		0. 030
HBS-1		0. 049
ポリエチルアクリレートラテックス		0. 088
ゼラチン		0. 886

【0113】

第8層（赤感層へ重層効果を与える層）

Em-J	銀	0. 293
Em-K	銀	0. 293
Cpd-4		0. 030
ExcM-2		0. 120
ExcM-3		0. 016
ExcM-4		0. 026
ExcY-1		0. 016

ExY-4	0.036
ExC-7	0.026
HBS-1	0.090
HBS-3	0.003
HBS-5	0.030
ゼラチン	0.610

【0114】

第9層（低感度緑感乳剤層）

Em-H	銀	0.329
Em-G	銀	0.333
Em-I	銀	0.088
ExM-2		0.378
ExM-3		0.047
ExY-1		0.017
ExC-7		0.007
HBS-1		0.098
HBS-3		0.010
HBS-4		0.077
HBS-5		0.548
Cpd-5		0.010
ゼラチン		1.470

【0115】

第10層（中感度緑感乳剤層）

Em-F	銀	0.457
ExM-2		0.032
ExM-3		0.029
ExM-4		0.029
ExY-3		0.007
ExC-6		0.010

E x C - 7	0. 0 1 2
E x C - 8	0. 0 1 0
H B S - 1	0. 0 6 5
H B S - 3	0. 0 0 2
H B S - 5	0. 0 2 0
C p d - 5	0. 0 0 4
ゼラチン	0. 4 4 6

【 0 1 1 6 】

第 1 1 層 (高感度緑感乳剤層)

E m - E	銀	0. 7 9 4
E x C - 6		0. 0 0 2
E x C - 8		0. 0 1 0
E x M - 1		0. 0 1 3
E x M - 2		0. 0 1 1
E x M - 3		0. 0 3 0
E x M - 4		0. 0 1 7
E x Y - 3		0. 0 0 3
C p d - 3		0. 0 0 4
C p d - 4		0. 0 0 7
C p d - 5		0. 0 1 0
H B S - 1		0. 1 4 8
H B S - 5		0. 0 3 7
ポリエチルアクリレートラテックス		0. 0 9 9
ゼラチン		0. 9 3 9

【 0 1 1 7 】

第 1 2 層 (イエローフィルター層)

C p d - 1	0. 0 9 4
固体分散染料 E x F - 2	0. 1 5 0
固体分散染料 E x F - 5	0. 0 1 0

油溶性染料 E x F - 6	0. 0 1 0
H B S - 1	0. 0 4 9
ゼラチン	0. 6 3 0

【 0 1 1 8 】

第 1 3 層 (低感度青感乳剤層)

E m - O	銀	0. 1 1 2
E m - M	銀	0. 3 2 0
E m - N	銀	0. 2 4 0
E x C - 1		0. 0 2 7
E x C - 7		0. 0 1 3
E x Y - 1		0. 0 0 2
E x Y - 2		0. 8 9 0
E x Y - 4		0. 0 5 8
C p d - 2		0. 1 0 0
C p d - 3		0. 0 0 4
H B S - 1		0. 2 2 2
H B S - 5		0. 0 7 4
ゼラチン		2. 0 5 8

【 0 1 1 9 】

第 1 4 層 (高感度青感乳剤層)

E m - L	銀	0. 7 1 4
E x Y - 2		0. 2 1 1
E x Y - 4		0. 0 6 8
C p d - 2		0. 0 7 5
C p d - 3		0. 0 0 1
H B S - 1		0. 0 7 1
ゼラチン		0. 6 7 8

【 0 1 2 0 】

第 1 5 層 (第 1 保護層)

0. 0 7 μ m のヨウ臭化銀乳剤	銀	0. 3 0 1
UV - 1		0. 2 1 1
UV - 2		0. 1 3 2
UV - 3		0. 1 9 8
UV - 4		0. 0 2 6
F - 1 8		0. 0 0 9
S - 1		0. 0 8 6
HBS - 1		0. 1 7 5
HBS - 4		0. 0 5 0
ゼラチン		1. 9 8 4

【0 1 2 1】

第 1 6 層 (第 2 保護層)

H - 1	0. 4 0 0
B - 1 (直径 1. 7 μ m)	0. 0 5 0
B - 2 (直径 1. 7 μ m)	0. 1 5 0
B - 3	0. 0 5 0
S - 1	0. 2 0 0
ゼラチン	0. 7 5 0

【0 1 2 2】

更に、各層に適宜、保存性、処理性、圧力耐性、防黴・防菌性、帯電防止性及び塗布性をよくするために、W - 1 ないし W - 6、B - 4 ないし B - 6、F - 1 ないし F - 1 9 及び、鉛塩、白金塩、イリジウム塩、ロジウム塩が含有されている。

有機固体分散染料の分散物の調製

第 1 2 層の E x F - 2 を次の方法で分散した。

E x F - 2 のウェットケーキ (1 7. 6 重量%の水を含む) 2. 8 0 0 k g

オクチルフェニルジエトキシメタンスルホン酸ナトリウム

(3 1 重量%水溶液) 0. 3 7 6 k g

F - 1 5 (7 %水溶液) 0. 0 1 1 k g

水	4. 0 2 0 k g
計	7. 2 1 0 k g

(N a O H で p H = 7. 2 に調整)

上記組成のスラリーをディゾルバーで攪拌して粗分散した後、アジテータミル L M K - 4 を用い、周速 1 0 m / s 、吐出量 0. 6 k g / m i n 、 0. 3 m m 径のジルコニアビーズ充填率 8 0 % で分散液の吸光度比が 0. 2 9 になるまで分散し、固体微粒子分散物を得た。染料微粒子の平均粒径は 0. 2 9 μ m であった。

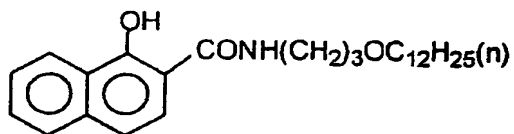
同様にして、E x F - 4 および E x F - 7 の固体分散物を得た。染料微粒子の平均粒径はそれぞれ、0. 2 8 μ m 、 0. 4 9 μ m であった。E x F - 5 は欧州特許第 5 4 9, 4 8 9 A の実施例 1 に記載の微小析出 (M i c r o p r e c i p i t a t i o n) 分散方法により分散した。平均粒径は 0. 0 6 μ m であった。

以下、各層に用いた化合物を示す。

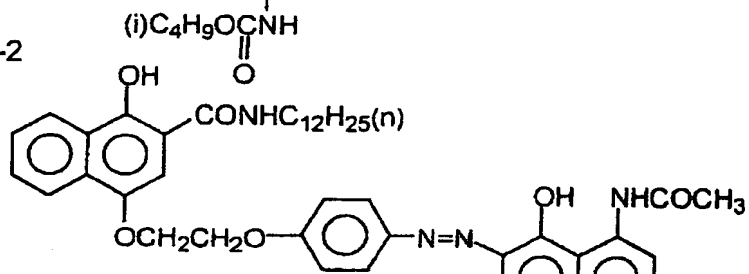
【 0 1 2 3 】

【化 25】

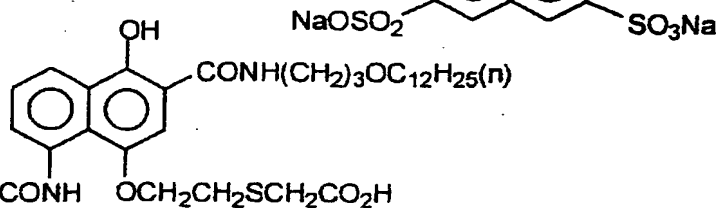
ExC-1



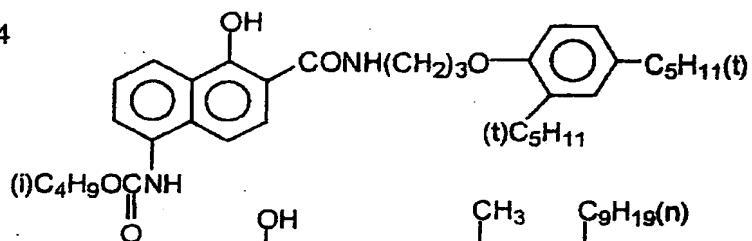
ExC-2



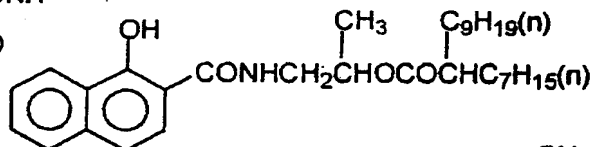
ExC-3



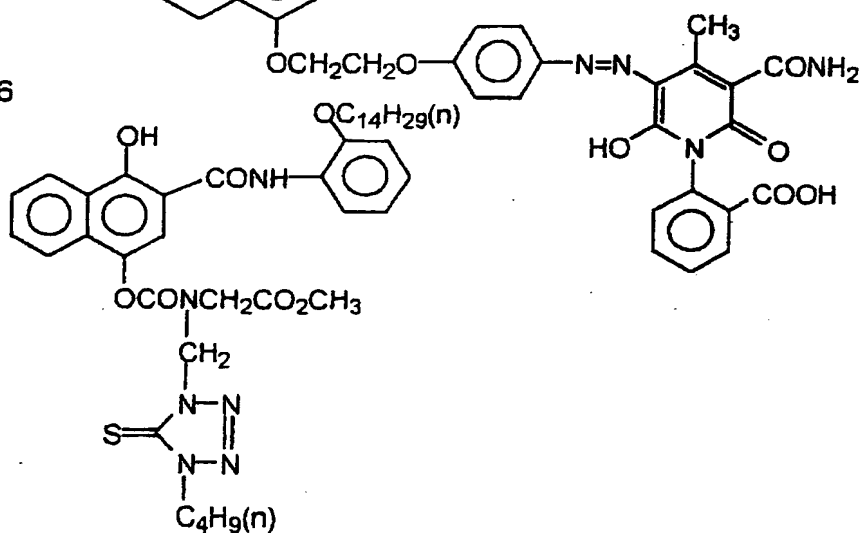
ExC-4



ExC-5



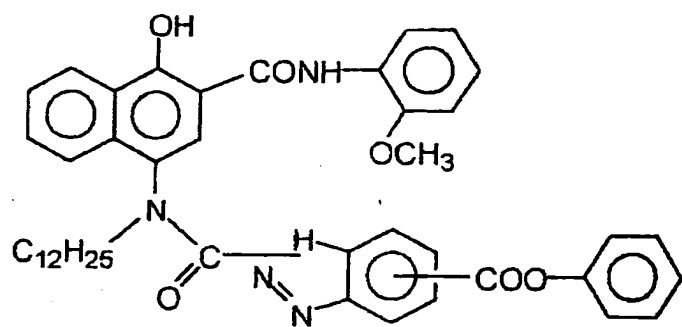
ExC-6



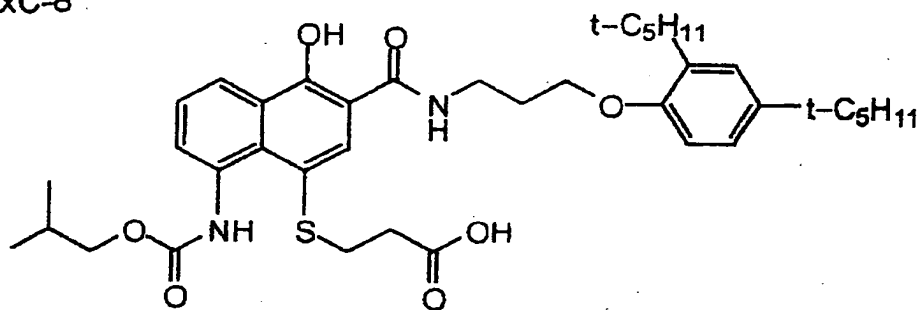
【0124】

【化 2 6】

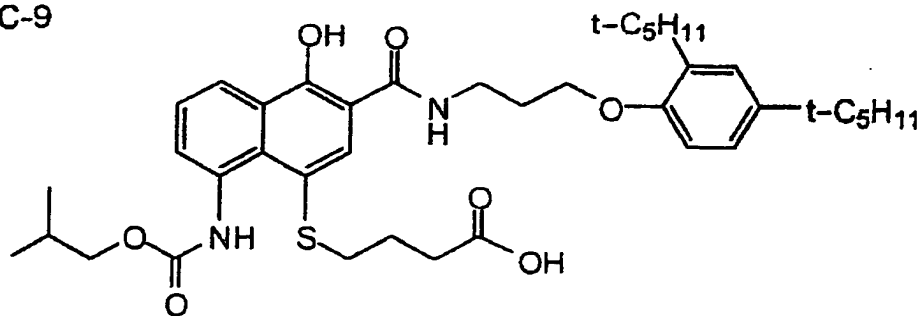
ExC-7



ExC-8



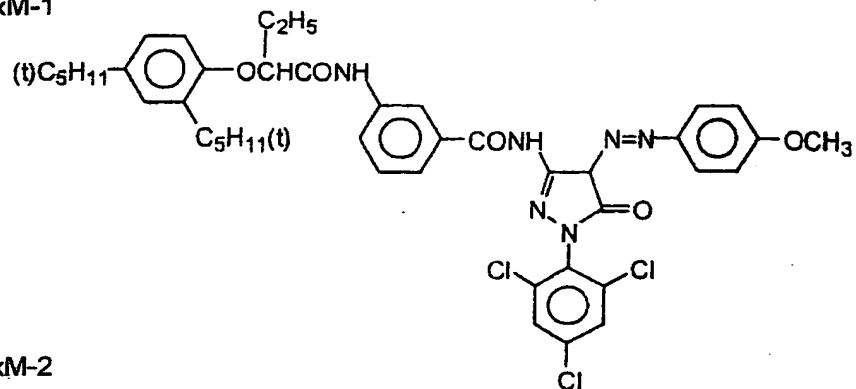
ExC-9



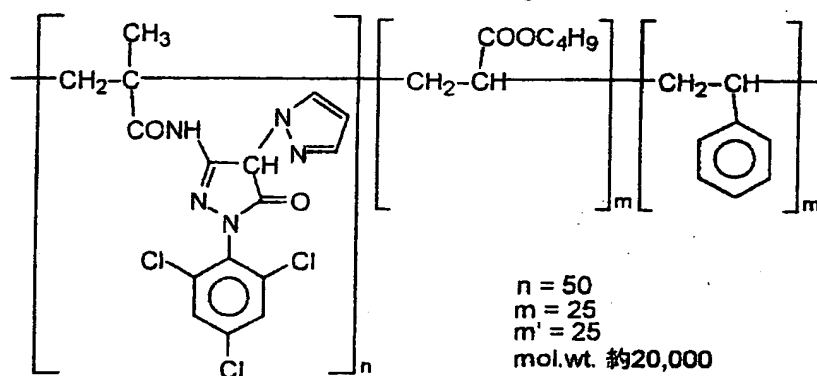
【0 1 2 5】

【化 27】

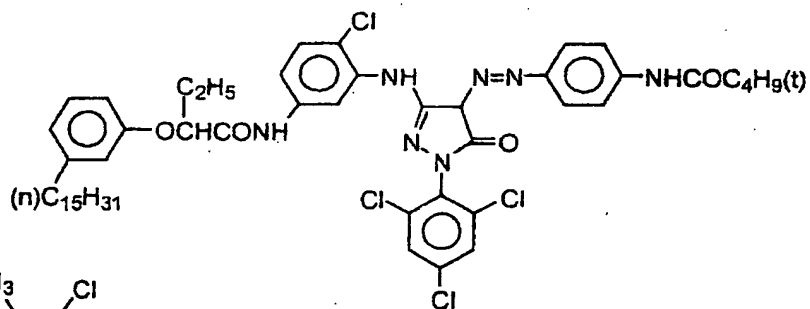
ExM-1



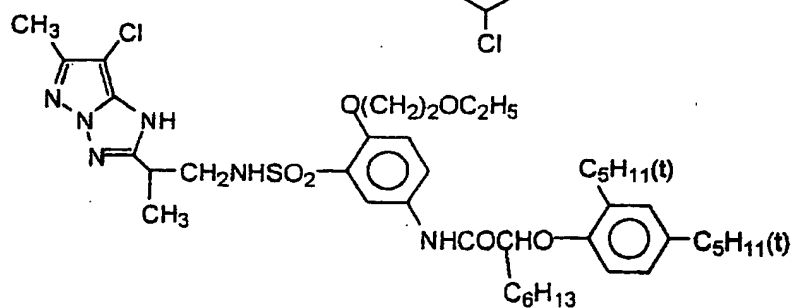
ExM-2



ExM-3



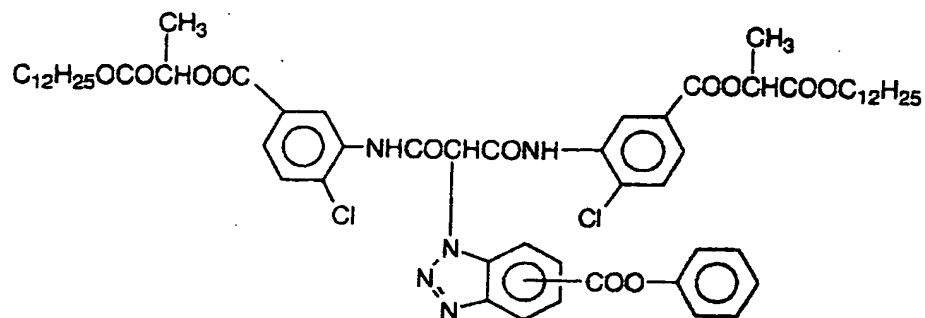
ExM-4



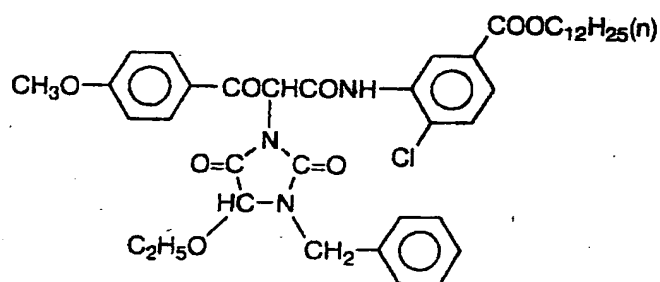
【0126】

【化 2 8】

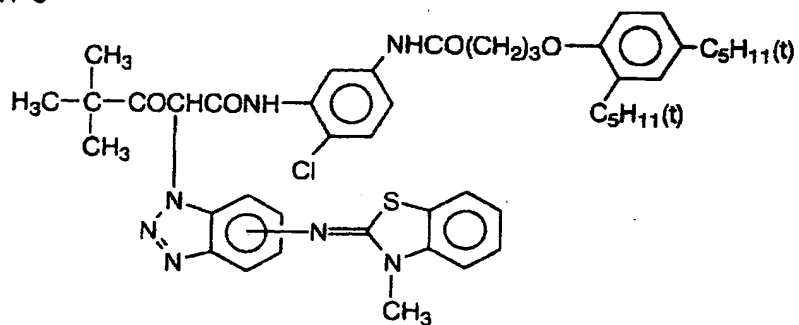
ExY-1



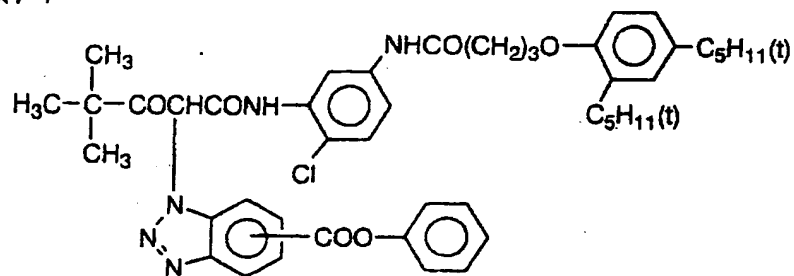
ExY-2



ExY-3



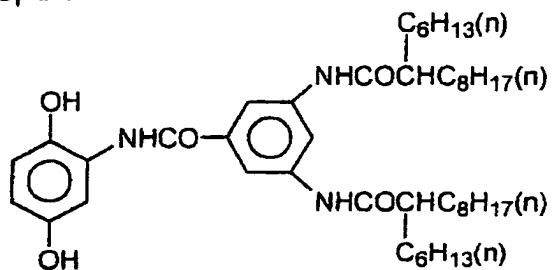
ExY-4



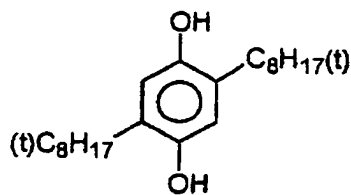
【0 1 2 7】

【化 2 9】

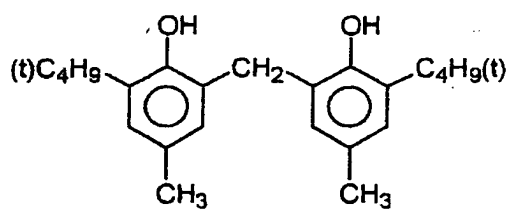
Cpd-1



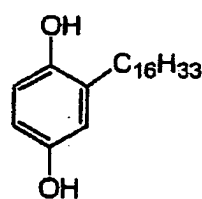
Cpd-3



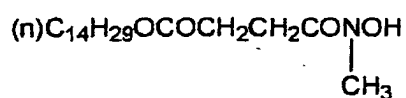
Cpd-2



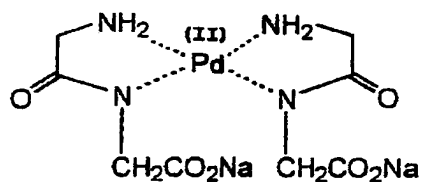
Cpd-5



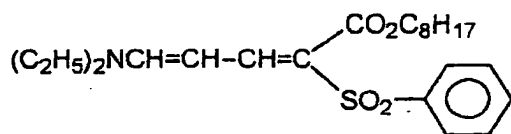
Cpd-4



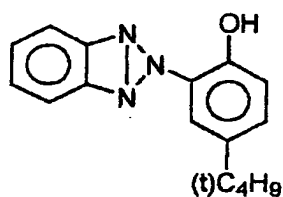
Cpd-6



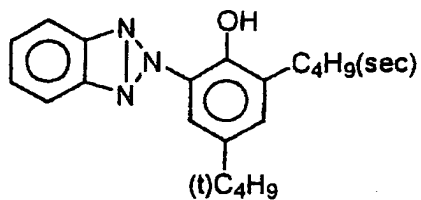
UV-1



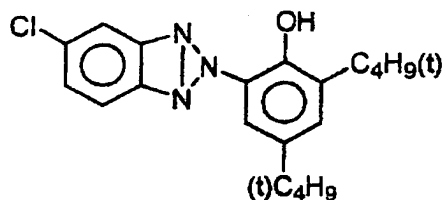
UV-2



UV-3



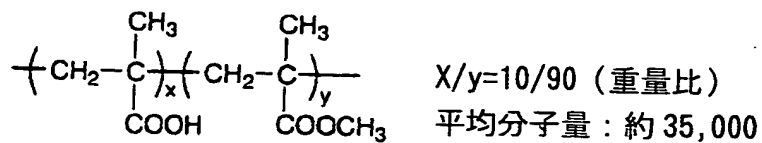
UV-4



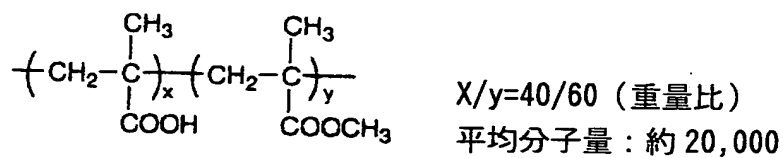
【 0 1 2 8】

【化 30】

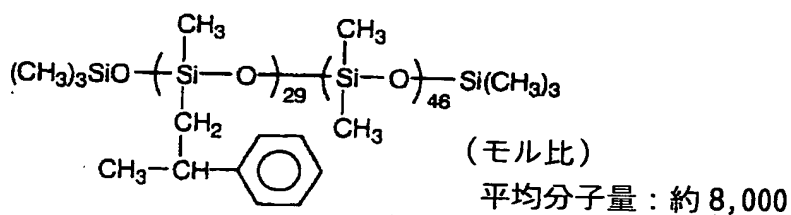
B-1



B-2



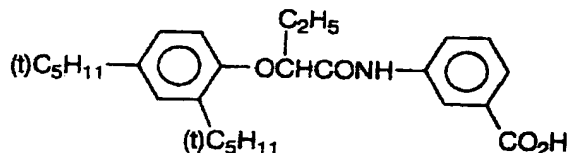
B-3



HBS-1 トリクレジルホスフェート

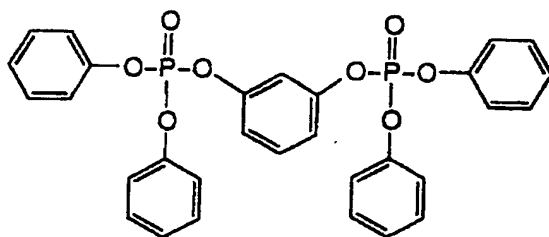
HBS-2 ジ-n-ブチルフタレート

HBS-3

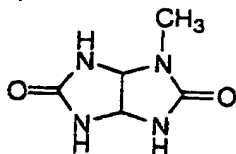


HBS-4 トリ(2-エチルヘキシル)ホスフェート

HBS-5

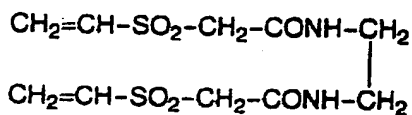


S-1



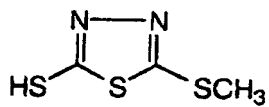
【0129】

H-1

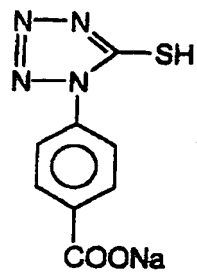


【化 3 1】

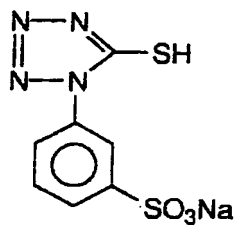
F-1



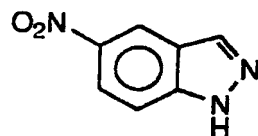
F-2



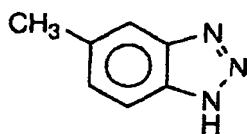
F-3



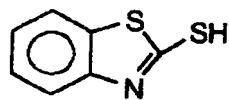
F-4



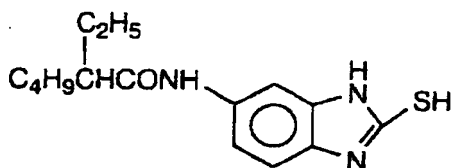
F-5



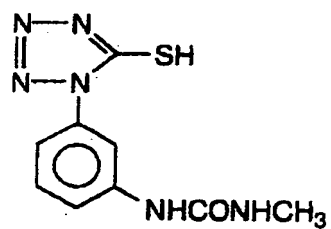
F-6



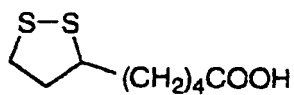
F-7



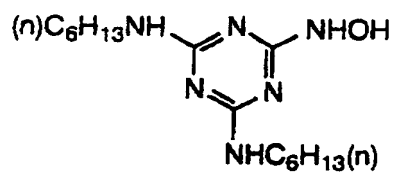
F-8



F-9



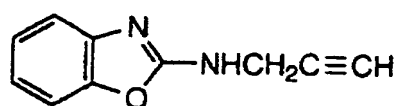
F-10



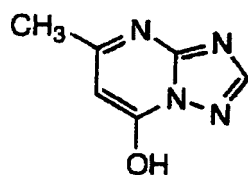
【0 1 3 0】

【化 3 2】

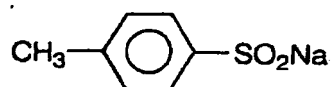
F-11



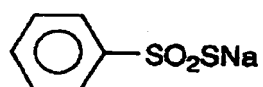
F-12



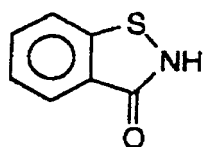
F-13



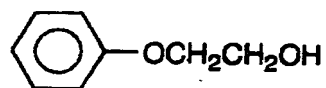
F-14



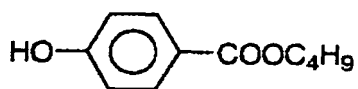
F-15



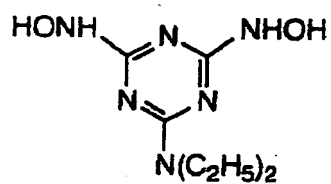
F-16



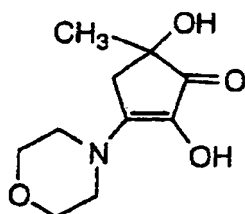
F-17



F-18

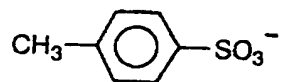
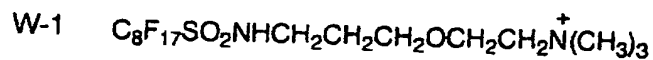


F-19

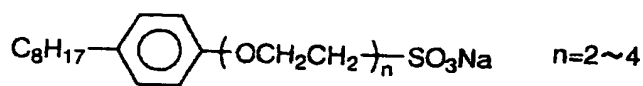


【0 1 3 1】

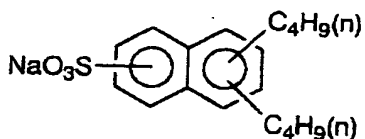
【化 3 3】



W-2



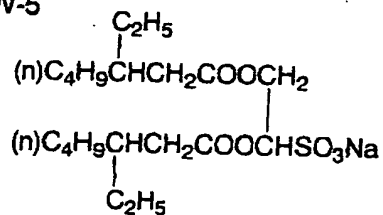
W-3



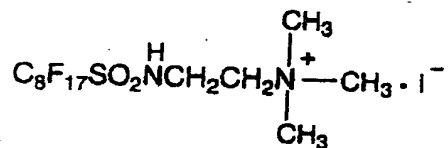
W-4



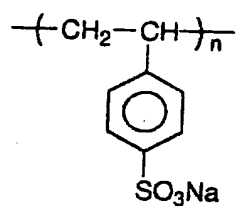
W-5



W-6

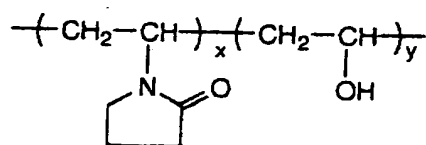


B-4



平均分子量：約 750,000

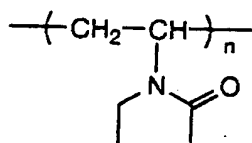
B-5



X/y=70/30 (重量比)

平均分子量：約 17,000

B-6

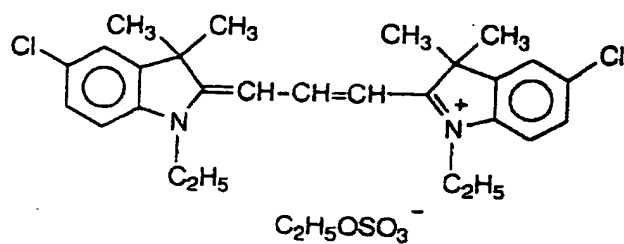


平均分子量：約 10,000

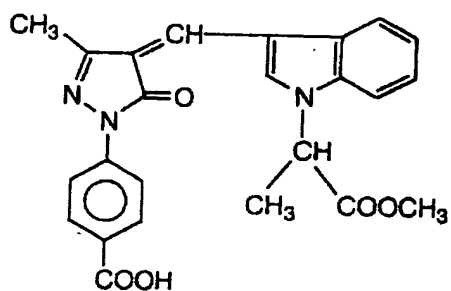
【0 1 3 2】

【化 3 4】

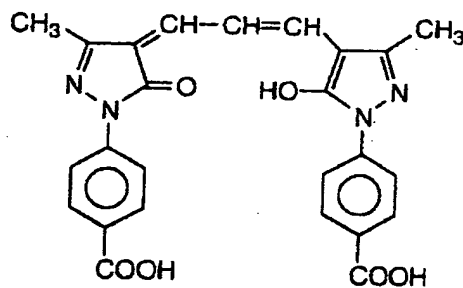
ExF-1



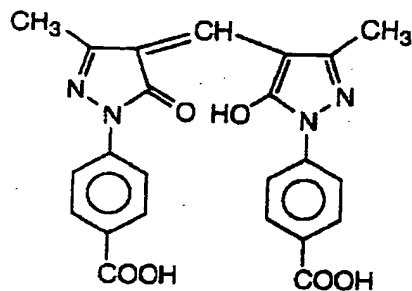
ExF-2



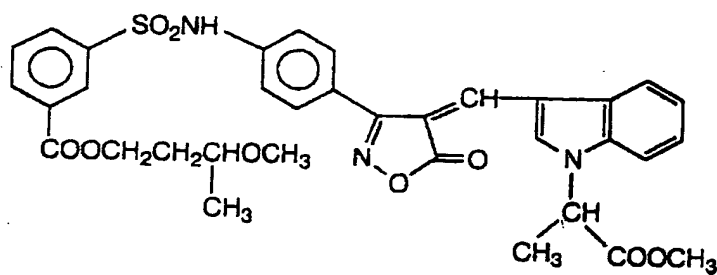
ExF-4



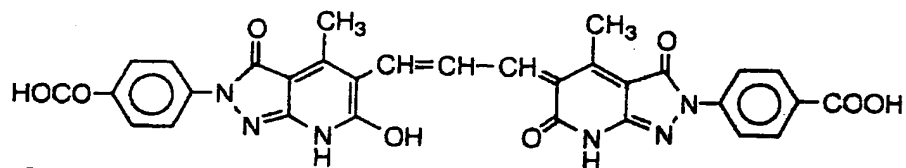
ExF-5



ExF-6



ExF-7



【0133】

上記のハロゲン化銀カラー写真感光材料を試料101とする。

【0134】

(試料 1 0 2 ~ 1 0 8 の作製)

試料 1 0 2 ~ 1 0 8 は、試料 1 0 1 の第 6 層の乳剤 E m - A 中のゼラチンの半量を、それぞれ順に本発明の修飾ゼラチン 1 a ~ 1 f、比較ゼラチン 1 に置き換えて調製し、それ以外については試料 1 0 1 と同じようにして多層カラー感光材料を作製した。

(試料 1 0 9 の作製)

試料 1 0 9 は、試料 1 0 1 の第 6 層の乳剤 E m - A 中のゼラチンの 1 / 1 4 を比較ゼラチン 1 に置き換えて調製し、試料 1 0 4 と同量の 4 - (5 - メルカプト - 1 - テトラゾリル) 安息香酸が導入されるように調整し、それ以外については試料 1 0 1 と同じようにして多層カラー感光材料を作製した。

【 0 1 3 5 】

現像は富士写真フイルム社製自動現像機 F P - 3 6 0 B を用いて以下により行った。尚、漂白浴のオーバーフロー液を後浴へ流さず、全て廃液タンクへ排出するように改造を行った。この F P - 3 6 0 B は公開技法 9 4 - 4 9 9 2 号 (社団法人発明協会発行) に記載の蒸発補正手段を搭載している。

処理工程及び処理液組成を以下に示す。

(処理工程)

工程	処理時間	処理温度	補充量 (*)	タンク容量
発色現像	3 分 5 秒	3 7 . 8 ° C	2 0 m L	1 1 . 5 L
漂 白	5 0 秒	3 8 . 0 ° C	5 m L	5 L
定着 (1)	5 0 秒	3 8 . 0 ° C	—	5 L
定着 (2)	5 0 秒	3 8 . 0 ° C	8 m L	5 L
水 洗	3 0 秒	3 8 . 0 ° C	1 7 m L	3 L
安定 (1)	2 0 秒	3 8 . 0 ° C	—	3 L
安定 (2)	2 0 秒	3 8 . 0 ° C	1 5 m L	3 L
乾 燥	1 分 3 0 秒	6 0 . 0 ° C		

* 補充量は感光材料 3 5 m m 幅 1 . 1 m 当たり (2 4 毎撮り 1 本相当)

【 0 1 3 6 】

安定液及び定着液は (2) から (1) への向流方式であり、水洗水のオーバー

フロー液は全て定着浴（２）へ導入した。尚、現像液の漂白工程への持ち込み量、漂白液の定着工程への持ち込み量、及び定着液の水洗工程への持ち込み量は感光材料 35 mm 幅 1.1 m 当たりそれぞれ 2.5 mL、2.0 mL、2.0 mL であった。また、クロスオーバーの時間はいずれも 6 秒であり、この時間は前工程の処理時間に包含される。

上記処理機の開口面積は発色現像液で 100 cm^2 、漂白液で 120 cm^2 、その他の処理液は約 100 cm^2 であった。

【0137】

以下に処理液の組成を示す。

（発色現像液）	タンク液（g）	補充液（g）
ジエチレントリアミン五酢酸	3.0	3.0
カテコール-3,5-ジスルホン酸		
ジナトリウム	0.3	0.3
亜硫酸ナトリウム	3.9	5.3
炭酸カリウム	39.0	39.0
ジナトリウム-N,N-ビス（2-スルホナートエチル）ヒドロキシルアミン	1.5	2.0
臭化カリウム	1.3	0.3
沃化カリウム	1.3 mg	-
4-ヒドロキシー-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデン	0.05	-
ヒドロキシルアミン硫酸塩	2.4	3.3
2-メチル-4-〔N-エチル-N-（β-ヒドロキシエチル）アミノ〕アニリン硫酸塩	4.5	6.5
水を加えて	1.0 L	1.0 L
pH（水酸化カリウムと硫酸にて調整）	10.05	10.18

【0138】

（漂白液）	タンク液（g）	補充液（g）
-------	---------	--------

1, 3-ジアミノプロパン四酢酸第二

鉄アンモニウム-水塩	1 1 3	1 7 0
臭化アンモニウム	7 0	1 0 5
硝酸アンモニウム	1 4	2 1
コハク酸	3 4	5 1
マレイン酸	2 8	4 2
水を加えて	1. 0 L	1. 0 L
p H [アンモニア水で調整]	4. 6	4. 0

【0139】

(定着 (1) タンク液)

上記漂白タンク液と下記定着タンク液の5対95 (容量比) 混合液。

(p H 6. 8)

(定着 (2))	タンク液 (g)	補充液 (g)
チオ硫酸アンモニウム水溶液 (750 g/L)	240 mL	720 mL
イミダゾール	7	2 1
メタンチオスルホン酸アンモニウム	5	1 5
メタンスルフィン酸アンモニウム	1 0	3 0
エチレンジアミン四酢酸	1 3	3 9
水を加えて	1. 0 L	1. 0 L
p H [アンモニア水、酢酸で調整]	7. 4	7. 4 5

【0140】

(水洗水)

水道水をH型強酸性カチオン交換樹脂 (ロームアンドハース社製アンバーライトIR-120B) と、OH型強塩基性アニオン交換樹脂 (同アンバーライトIR-400) を充填した混床式カラムに通水してカルシウム及びマグネシウムイオン濃度を3 mg/L以下に処理し、続いて二塩化イソシアヌール酸ナトリウム20 mg/Lと硫酸ナトリウム150 mg/Lを添加した。この液のp Hは6. 5~7. 5の範囲にあった。

【0141】

(安定液)	タンク液、補充液共通	(単位 g)
	p-トルエンスルフィン酸ナトリウム	0.03
	ポリオキシエチレン-p-モノノニルフェニルエーテル	0.2
	(平均重合度 10)	
	1, 2-ベンゾイソチアゾリン-3-オン・ナトリウム	0.10
	エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩	0.05
	1, 2, 4-トリアゾール	1.3
	1, 4-ビス(1, 2, 4-トリアゾール-1-イルメチル)ピペラジン	0.75
	水を加えて	1.0 L
pH		8.5

【0142】

(経時によるかぶり増加の評価)

塗布試料の経時による保存かぶりの増加を以下の方法で評価した。

前記の試料 101~109 を、一方を -20℃ で 14 日間 (経時①)、他方を 50℃、相対湿度 60% で 14 日間 (経時②) の 2 つの条件で経時させた。その後、前記の露光および現像処理を行い、前記と同様に赤色フィルターでかぶり部分の濃度を測定して、経時①のかぶり濃度に対する経時②のかぶり濃度の上昇幅を求め、その値を経時によるかぶり増加とした。結果を表 5 に示す。

【0143】

【表 5】

試料 No	化合物	露光前 50℃ 湿度 60%14 日 後の感度	露光前 50℃ 湿度 60% 14 日 カブりの増加	RMS (×1000)	備考
101	元ゼラチン A	100	0.21	11	比較例
102	修飾ゼラチン 1a	100	0.20	11	本発明
103	修飾ゼラチン 1b	100	0.15	10	//
104	修飾ゼラチン 1c	100	0.14	10	//
105	修飾ゼラチン 1d	100	0.13	10	//
106	修飾ゼラチン 1e	95	0.15	11	比較例
107	修飾ゼラチン 1f	87	0.15	11	//
108	比較ゼラチン 1	73	0.14	12	//
109	比較ゼラチン 1	89	0.15	12	//

【0144】

比較用の試料 101 及び 106～109 と本発明の試料 102～105 との比較から分かるように、本発明の修飾ゼラチンを添加することにより、感光材料作製直後の感度を落とすことなく、かぶりが抑制されていることが分かる。

【0145】

(塗設時の性能悪化の評価)

前記の試料 101～109 において第 6 層の乳剤を各々 40℃ で溶解し 8 時間経時させた後に試料 101～109 と同様の塗布条件で試料 201～209 を作製した。これらの試料を 40℃、相対湿度 70% の条件下で 14 時間放置した後、上記と同様に連続ウェッジを通して 1/100 秒間露光を行いカラー現像処理を行った。処理後の試料を赤色フィルターで濃度測定し、感度はかぶり濃度プラス 0.2 のシアン濃度を与えるルックス・秒で表示する露光量の逆数の対数の相対値で表示した。(試料 101 の感度を 100 とした。) また、試料 101～109 及び試料 201～209 の各試料のかぶり濃度プラス 0.2 の濃度での RMS 粒状度を測定した。結果を表 6 に示す。

【0146】

【表 6】

試 料 No	化合物	感材作製 直後 感度	RMS ($\times 1000$)	溶解経時に よる RMS の 増加	備考
201	元ゼラチン A	8 4	1 6	5	比較例
202	修飾ゼラチン 1a	9 8	1 3	2	本発明
203	修飾ゼラチン 1b	9 8	1 2	2	//
204	修飾ゼラチン 1c	9 7	1 2	2	//
205	修飾ゼラチン 1d	9 7	1 3	2	//
206	修飾ゼラチン 1e	9 2	1 5	4	比較例
207	修飾ゼラチン 1f	8 1	1 7	6	//
208	比較ゼラチン 1	6 5	1 8	6	//
209	比較ゼラチン 1	8 3	1 8	6	//

【0 1 4 7】

比較用の試料 2 0 1 及び 2 0 6 ~ 2 0 9 と本発明の試料 2 0 2 ~ 2 0 5 との比較から分かるように、本発明の修飾ゼラチンを添加することにより特に、乳剤の溶解経時後の塗設における写真性能の悪化が改良され、製造適性にも優れていることが分かる。

【0 1 4 8】

【発明の効果】

本発明の修飾ゼラチンを添加したハロゲン化銀写真感光材料は感度を低下せず、かぶり濃度の上昇が抑制できる。特に、本発明の修飾ゼラチンは乳剤の溶解経時後のハロゲン化銀粒子の凝集抑制効果があり、塗設における写真性能の悪化が改良され、製造適性にも優れたハロゲン化銀乳剤の調製が可能になる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高感度で、平面性の優れたハロゲン化銀乳剤を調製するために必要な乳剤の凝集を抑制することができる修飾ゼラチンを提供すること。

【解決手段】 (a)ゼラチンと、(b)メルカプト基を有する含窒素芳香族環を含み、ゼラチン中の反応性基と共有結合を形成しうる化合物、とを反応させて得られる修飾ゼラチンであって、ゼラチン中における上記化合物の導入量がゼラチン100g当たり 1.0×10^{-6} モル以上 2.0×10^{-3} モル以下であることを特徴とする修飾ゼラチン。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000005201]

1. 変更年月日

1990年 8月14日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼210番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社